



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Kristallfelder in den
 $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - und $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ - Legierungen**

**Eine Untersuchung mittels inelastischer,
magnetischer Neutronenstreuung**

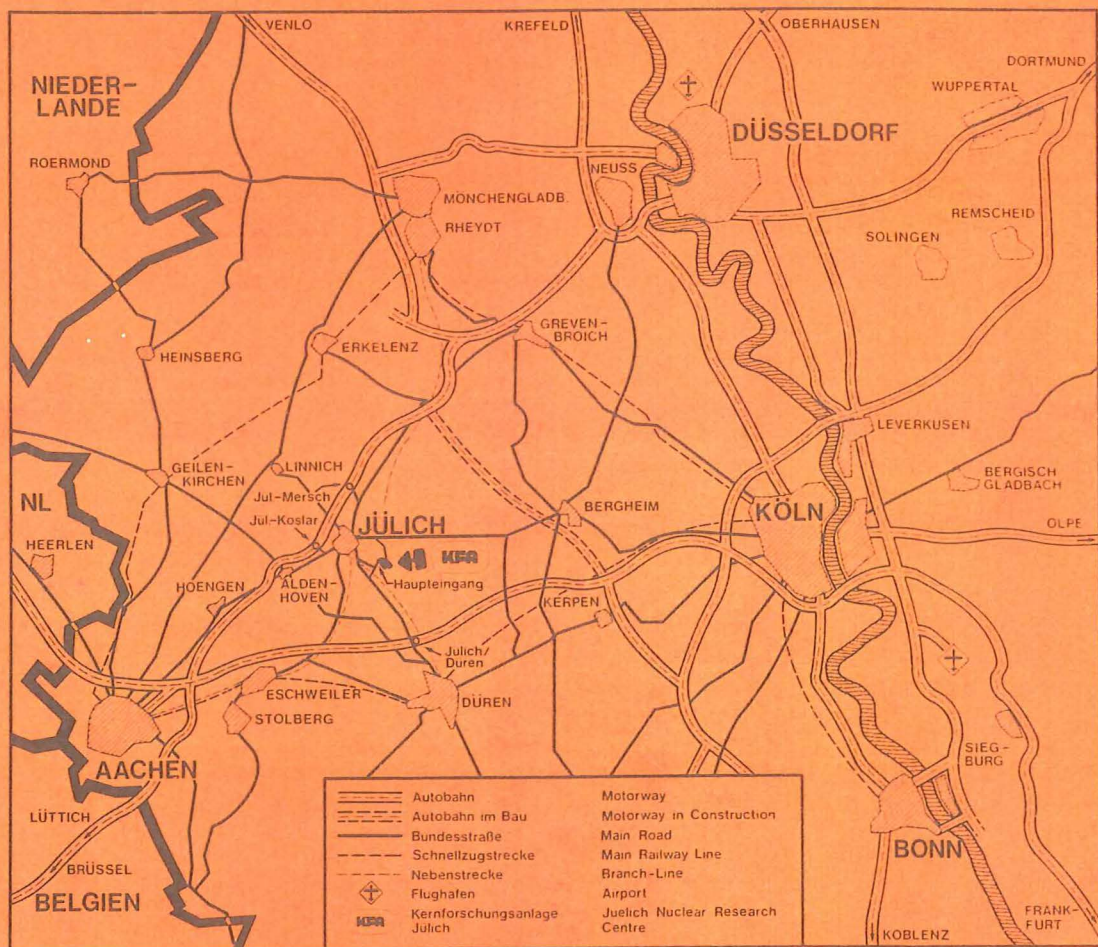
von

U. Walter

Jül - Spez - 96

Januar 1981

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 96

Institut für Festkörperforschung Jül - Spez - 96

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich 1 (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (02461) 61-0 · Telex: 833556 kfa d

**Kristallfelder in den
 $SE_xY_{1-x}Pd_3$ - und $SE_xY_{1-x}Al_2$ -Legierungen**

**Eine Untersuchung mittels inelastischer,
magnetischer Neutronenstreuung**

von

U. Walter

Abstract

By the use of inelastic, magnetic neutron scattering the positions of the crystal field transitions in the alloys $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ and $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ ($\text{SE} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$; $x \leq 0.05$) were determined by subtracting the spectra of these alloys from the reference spectra of YPd_3 and YAl_2 . The measurements were performed on the time-of-flight spectrometers SV5 (KFA Jülich) and D7, IN4, IN5 (ILL Grenoble). For all the alloys the x and W parameters could clearly be determined in the crystal field scheme of Lea, Leask & Wolf. The crystal field parameters calculated from x and W show a certain systematic behaviour as a function of atomic number, which however is inconsistent with the predictions of the point charge model.

An examination of the crystal field linewidth corroborates the fact, that the magnetic interactions are almost completely suppressed in the $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ alloys.

Zusammenfassung

Mit Hilfe inelastischer, magnetischer Neutronenstreuung wurden die Lagen der Kristallfeldübergänge in den Legierungen $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ und $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ ($\text{SE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$; $x \leq 0.05$) durch Vergleich mit den Referenzspektren von YPd_3 und YAl_2 bestimmt. Die Messungen wurden an den Flugzeitspektrometern SV5 (KFA Jülich) und D7, IN4, IN5 (ILL Grenoble) durchgeführt. Für jede der Legierungen ließen sich die x und W Parameter in den Kristallfeldschemata von Lea, Leask & Wolf eindeutig bestimmen. Die hieraus gewonnenen Kristallfeldparameter zeigen als Funktion der Kernladungszahl eine gewisse Systematik, die jedoch nicht konsistent ist mit den Vorhersagen des Punktladungsmodells.

Eine Analyse der Kristallfeldlinienbreiten bestätigte ein weiteres mal die Tatsache, daß alle magnetischen Wechselwirkungen in den $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen fast vollständig unterdrückt sind.

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen	- 1 -
1. Einleitung	- 2 -
2. Das freie SE-Ion	- 4 -
3. SE-Ionen in elektrischen Kristallfeldern	- 11 -
3.1. Die Kristallfeldaufspaltung	- 11 -
3.2. Kristallfeld und Kristallsymmetrien	- 14 -
3.3. Kristallfelder kubischer Systeme	- 20 -
3.4. Kristallfeldmodelle	- 24 -
3.4.1. Punktladungsmodell	- 24 -
3.4.2. Kristallfelder durch Leitungselektronen	- 29 -
3.4.3. Kristallfeld-Shielding und sonstige Effekte	- 35 -
4. SE-Ionen in Metallen	- 38 -
4.1. Wechselwirkungen in Metallen	- 38 -
4.2. Wechselwirkungen und Linienbreiten	- 44 -
4.3. SEPd_3 (YPd_3)	- 50 -
4.4. SEAl_2 (YAl_2)	- 53 -
5. Neutronenstreuung	- 55 -
5.1. Theoretische Grundlagen	- 55 -
5.2. Praktische Bestimmung von Kristallfeldlinien	- 59 -
5.3. Experimenteller Aufbau von Flugzeitspektrometern	- 63 -
6. Experimentelle Durchführung	- 67 -
6.1. Probenherstellung und Probencharakterisierung	- 67 -
6.2. Messung der Proben	- 70 -
7. Resultate	- 79 -
(Kristallfeldparameter und Kristallfeldzustände)	
7.1. Erläuterungen zu den Tabellen	- 79 -
7.2. $\text{SE}_{\text{x}}^{\text{Y}}_{1-\text{x}}\text{Pd}_3$	- 81 -
7.3. $\text{SE}_{\text{x}}^{\text{Y}}_{1-\text{x}}\text{Al}_2$	- 89 -

8. Diskussion	- 96 -
8.1. Systematik der Kristallfeldparameter	- 96 -
8.2. Linienbreiten der Kristallfeldübergänge	- 103 -
8.3. Zusammenfassung	- 106 -
9. Anhang	- 108 -
A : Berechnung der 4f-Radialwellenfunktionen aus den magnetischen Formfaktoren	- 108 -
B : Ein verallgemeinerter LLW-Formalismus zur Berechnung von W und beschränkter x-Werte für Kristallfelder niederer Symmetrien	- 111 -
C : LLW-Schemata und Kristallfeld-Übergangsmatrix- elemente für die SE-Ionen in kubischen Kristall- feldern	- 113 -
Literaturverzeichnis	- 120 -

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

CE	-	Leitungselektron(en) (conduction-electron)
CF	-	Kristallfeld(er)
CFP	-	Kristallfeldparameter
HWHM	-	halbe Breite, halbe Höhe (half width, half maximum)
IN	-	inelastisch
LLW	-	Lea, Leask & Wolf
OAS	-	Gesamtkristallfeldaufspaltung (over-all-splitting)
PCM	-	Punktladungsmodell (point-charge-model)
QE	-	quasielastisch
SE	-	Seltene Erde(n)
WW	-	Wechselwirkung(en)

Einleitung

Magnetisierungs- und Magnetostruktionsmessungen an der Legierung $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Pd}_3$ ($\text{x} \approx 0.05$) im Jahre 1978 belegten die Vermutung, daß die SE-Ionen in diesen Substanzen ein Quadrupolmoment besitzen, das die asphärische 4f-Ladungsverteilung in die äußeren 5d6s-Schalen induziert. Bei kleinem H/T zeigten die SE-Ionen ein fast freies Ionenverhalten. Messungen im Bereich hoher magnetischer Feldstärken zeigten allerdings deutliche Abweichungen davon. Auch zusätzliche Messungen an der metallischen Legierung $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Al}_2$, die danach vergleichsweise durchgeführt wurden, kamen zu demselben Ergebnis. Wechselwirkungen (WW) magn. Art konnten wegen der bereits im vollen Compound SEPd_3 verschwindend kleinen magn. Ordnungstemperaturen für diese Abweichungen nicht verantwortlich gemacht werden. Als wahrscheinlichste Ursache blieben die Kristallfeldeffekte.

Es wurde daher zur Aufgabe dieser Arbeit, alle bis dahin gemessenen $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Pd}_3$ und $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Al}_2$ Legierungen auf elektrische Kristallfelder hin zu untersuchen. Mit Hilfe der Ergebnisse einer solchen systematischen Erfassung der Kristallfeldaufspaltungen von SE-Ionen in Metallen wäre es dann möglich auf eine aktuelle Frage der Kristallfeld(CF)-Physik Antwort zu geben: Gibt es eine Systematik der CF-Aufspaltungen in Metallen in Abhängigkeit der SE-Ionen? Eine solche Systematik ließe dann ihrerseits Rückschlüsse zu auf die augenblicklich unverstandenen Ursachen von CF in Metallen.

Solche detaillierte Fragen stellen hohe Anforderungen an die Genauigkeit der aus der Messung gewonnenen Diagramme der CF-Niveaus. Es lag daher nahe, eine Meßmethode zu wählen, die CF-Aufspaltungen nahezu direkt messen kann: Die Neutronenstreuung mit kalten Neutronen. Neutronen überführen hierbei die SE-Ionen direkt von einem CF-Zustand in einen anderen. Die durch diesen Streuprozess gemessene CF-Linie gibt aber nicht nur Aufschluß über den Energieabstand der beiden Zustände und deren verbindendes Matrixelement, sondern auch über die Linienbreite beider Zustände. Diese Linienbreiten sind das Ergebnis ALLER möglichen WW des SE-Ions mit der Umgebung, die nicht die Punktsymmetrie des Gitters besitzen. D.h. nicht nur die direkten und indirekten SE-SE WW äußern sich in dieser Linienbreite, sondern auch die Kristall-SE WW. Theoretisch sollte es sogar möglich sein, aus der Temperaturabhängigkeit der Linien-

breiten auf die dominierende WW zu schließen.

Um befriedigende Antworten auf all diese Fragen zu geben, ist es zunächst erst einmal wichtig, die elementaren Eigenschaften des freien SE-Ions zu kennen. Damit beschäftigt sich Absch.2. Absch.3. beschreibt in einer nächsten Stufe das Verhalten des SE-Ions unter dem Einfluß äußerer elektrischer Felder. Die Ergebnisse dieses Abschnittes bilden die Grundlagen zur Bestimmung der CF-Aufspaltungen der gemessenen Legierungsreihen. In Absch.4. werden alle weiteren möglichen WW betrachtet, die in Metallen hinzukommen können. Es wird dort untersucht werden, welchen Einfluß sie auf die CF-Linienbreiten haben und wie weit die zu messenden Legierungen die Anforderung erfüllen, alle nicht CF-artigen WW zu unterdrücken. Die Besonderheiten in Meßtechnik und Auswertungsarbeiten, die sich aus dem Umgang mit der Neutronenstreuung ergeben, werden im darauf folgenden Kapitel beschrieben (Absch.5.). Auf diesen theoretischen Teil der Arbeit folgt die Beschreibung der experimentellen Durchführung der Messung (Absch.6.) und der Ergebnisse der CF-Aufspaltungen (Absch.7.). In einer abschließenden Diskussion werden alle bisher angeschnittenen Fragen diskutiert werden.

2. Das freie SE-Ion

Die SE-Ionen besitzen eine bekannte Eigenschaft, die einzigartig unter allen Atomschalen eines Atoms ist. Ihre Valenzschale (4f-Schale) bildet, räumlich gesehen, nicht die äußerste Schale, sondern sie besitzt einen mittleren Radius, der kleiner ist als der der letzten abgeschlossenen Edelgasschale, Xe.

Erstmals machte Marie Goeppert Mayer /1/ im Jahre 1941 auf dieses Kuriosum aufmerksam. Die Gründe hierfür seien kurz dargestellt.

Die Elektronen eines 4f-Ions sind lediglich einem zentralsymmetrischen Potential $U'(r)$ ausgesetzt. Es ist das Ergebnis einer isotropen Abschirmung des zentralsymmetrischen Kernpotentials $U(r)$ durch alle anderen Elektronen. Durch den Separationsansatz

$$\psi_{nlm} = N_{nl} \frac{R_{4f}(r)}{r} Y_l^m(\Theta, \phi) \quad (2.1)$$

kann man bekanntlich unter dieser speziellen Voraussetzung die ursprüngliche Schrödingergleichung in die entsprechende radiale Schrödingergleichung überführen.

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{12}{r^2} + U'(r) \right] R_{4f}(r) = E_{4f} R_{4f}(r) \quad (2.2)$$

Marie Goeppert Mayer wählte für das i.a. nicht bekannte abgeschirmte Kernpotential $U'(r)$ das semiempirische Thomas-Fermi-Potential und analysierte das effektive Potential $V(r)$

$$V(r) = U'(r) + \frac{12}{r^2} \quad (2.3)$$

Abb.1 und Abb.2 zeigen den Verlauf dieser Funktion in Abhängigkeit ausgewählter Kernladungszahlen.

Man erkennt zweierlei:

1. Die Funktion $V(r)$ besitzt zwei Minima.
Das absolute Minimum der 4f-Zustandsenergien liegt für
 $Z < 57$ bei $r_{\min} \approx 4 - 6 \text{ \AA}$,
 $Z > 57$ bei $r_{\min} \approx 0.1 - 0.2 \text{ \AA}$
2. Für $Z > 57$ nimmt mit zunehmenden Z der Radius r_{\min} des absoluten Minimums ab.

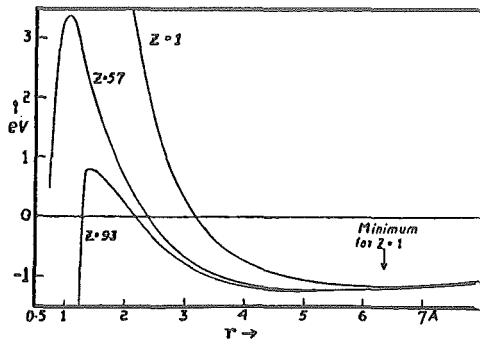


Abb.1 : Effektives Potential $V(r)$
für große Radien r

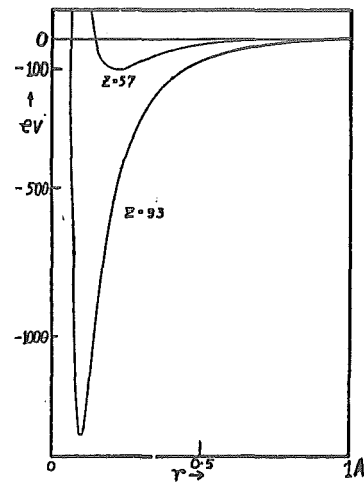


Abb.2 : Effektives Potential $V(r)$
für kleine Radien r

Punkt 1. erklärt das Prinzip der tiefliegenden 4f-Schale. Für $Z > 57$ existieren erstmals 4f-Zustände in der inneren Potentialmulde, deren Energien kleiner sind als die der äußeren Mulde.

Punkt 2. ist der Grund für die bekannte Lanthanidenkontraktion. Mit zunehmender Kernladungszahl der SE-Elemente schrumpft die 4f-Schale und damit das gesamte Ion.

Eine wichtige Folge des Phänomens der tiefliegenden 4f-Schale ist eine starke Spin-Bahn-Kopplung, denn

$$H_{\text{Spin-Bahn}} = \frac{1}{2m_0c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\underline{L} \cdot \underline{S}) \quad (2.4)$$

beträgt ungefähr 1000K. Im Vergleich dazu sind die CF-Energien von der Größenordnung 100K. Die CF-WW zerstört damit nicht die LS-Kopplung. Der Gesamtdrehimpuls J bleibt eine gute Quantenzahl und der Grundzustand berechnet sich nach den Hund'schen Regeln plus CF. Ein weiteres Ergebnis der 4f-Kontraktion ist ein relativ großer SE-Ionenradius von $r_{4f} \approx 1-1.2 \text{ \AA}$ ($r_{3d} \approx 0.7 - 0.9 \text{ \AA}$). Die 4f-Elektronen wirken bzgl. der weiter außen liegenden 5d- und 6s-Schalen als zusätzlich abschirmende Ladungen.

Es sei bereits an dieser Stelle auf einen Irrtum hingewiesen, der selbst in bekannten Lehrbüchern auftritt (z.B. C.Kittel: Introduction to Solid State Physics). Das im Vergleich zur LS-Aufspaltung schwache CF ist

NICHT die Folge der Abschirmung äußerer 5s5p Elektronen! (siehe Absch.3.4.3.), zumindest nicht für kubische Kristalle. Die Ursache liegt vielmehr in den bereits erwähnten Gründen:

1. Die Radien der 4f-Ionen sind relativ groß.
2. Die 4f-Schale, auf die das CF einwirkt, liegt noch innerhalb der äußersten Valenzelektronenschale.
3. Die LS-Kopplungsenergie ist durch die geringe Ausdehnung der 4f-Schale ungewöhnlich groß.

Punkt 1. und 2. bewirken einen größeren Abstand zu den einwirkenden Ladungen und somit einen überproportionalen Abfall der CF-Energien (Absch.3.4.1.). Punkt 3. wertet dazu noch die LS-Kopplungsenergie stark auf. ALLEIN DAS führt zur Umkehrung der Verhältnisse, im Vergleich zu den 3d-Ionen. Dort sind die LS-Kopplungsenergien um eine Größenordnung kleiner als die CF-Energien.

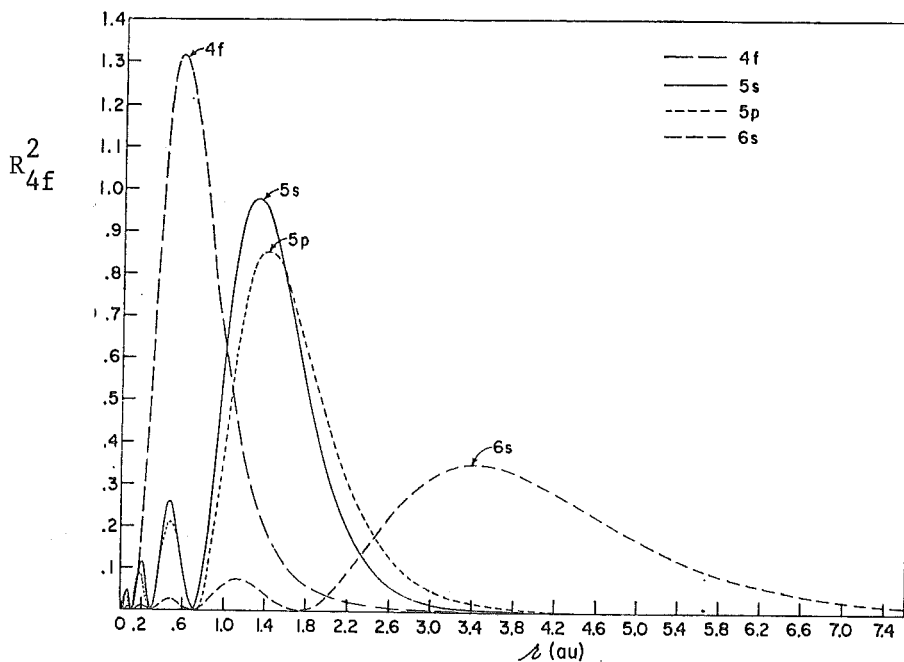


Abb.3 : $R^2_{4f}(r)$ für die 4f, 5s, 5p und 6s
Elektronen von Gd^{3+}

(2.3) macht zwar qualitative Aussagen, für quantitative Untersuchungen ist sie allerdings zu ungenau. Aus diesem Grund untersuchten Freeman & Watson 1962 /2/ einen neuen Ansatz. Sie berechneten die 4f-Radialwellen-

funktionen $R_{4f}(r)$ aus den selbstkonsistenten, nichtrelativistischen Hartree-Fock-Gleichungen. Dabei setzten sie

$$R_{4f}(r) = \sum_{i=1}^4 C_i \cdot r^4 \cdot \exp(-Z_i r) \quad (2.5)$$

$$\int_0^{\infty} R_{4f}^2(r) \cdot dr = 1$$

Beachte: Die Radialwellenfunktion $R_{4f}(r)$ nach (2.5) besitzt keinerlei Nullstellen, ausgenommen einer Nullstelle 4. Ordnung bei $r=0$ und erfüllt damit die Anforderungen der Knotenregel.

In Abb.3 sieht man das Verhältnis der Radialwellenfunktionen der 4f-Schale und den 5s-, 5p- und 6s-Schalen für Gd^{3+} . Die 4f-Radialwellenfunktion ist ein Ergebnis der Rechnungen von Freeman & Watson.

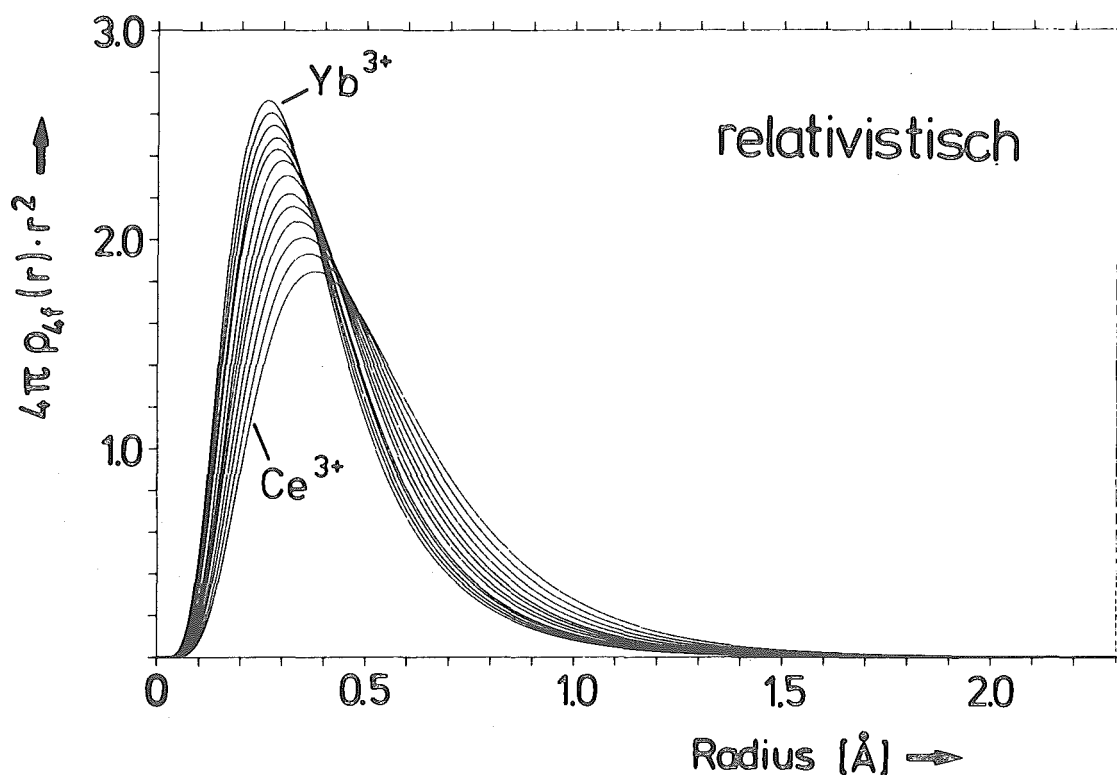


Abb.4 : Relativistische radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle dreiwertigen SE-Ionen

Spätere relativistische Rechnungen (z.B. /3/) deuten aber darauf hin, daß die relativistischen Korrekturen zu einer nicht unerheblichen

Expansion der 4f-Schale führen. Die Expansion folgt aus einer besseren Abschirmung des Kernpotentials durch die relativistische Kontraktion der tieferliegenden Elektronenschalen.

In Abb.4 sind die radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der relativistischen 4f-Elektronen aufgetragen (Die relativistischen Radialwellenfunktionen wurden dabei nach einem Verfahren, beschrieben im Anhang A, bestimmt.). Abb.5 veranschaulicht am Beispiel von Pr^{3+} die winkelabhängige Ladungsverteilung im Hund'schen Regel Grundzustand mit Gesamtdrehimpuls J für verschiedene M_J /4/. Die winkelabhängige Ladungsverteilung für die gemessenen CF sind im Absch.7.2. und 7.3. zu finden.

In Abb.6 sind alle auch für spätere Rechnungen wichtigen Größen eingetragen, die sich aus nichtrelativistischen und relativistischen Berechnungen ergeben. Dabei sind

$$\begin{aligned} \langle r^n \rangle &:= \frac{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) \cdot r^n \cdot dr}{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) \cdot dr} \\ \bar{r} \equiv \langle r \rangle &= \frac{\int_V \left[\frac{R_{4f}(r)}{r} \right]^2 \cdot r \cdot d^3 \underline{r}}{\int_V \left[\frac{R_{4f}(r)}{r} \right]^2 \cdot d^3 \underline{r}} \\ &= \frac{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) \cdot r \cdot dr}{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) \cdot dr} \end{aligned}$$

\bar{r} ist der mittlere Radius der 4f-Schale. Alle Einheiten in Angström.

- - nichtrelativistische Rechnung von Freeman & Watson /2/
- - relativistische Rechnung über relativistische Formfaktoren von Stassis & Deckman /5/ und einem Verfahren nach Anhang A
- - relativistische Rechnung von W.B.Lewis /6/
- ⊕ - Werte aus experimentellen Messungen des magn. Formfaktors von Gd^{3+} nach Moon et al /7/
- ✕ - Werte aus experimentellen Messungen des magn. Formfaktors von Tb^{3+} und Tm^{3+} nach Brun et al /8/

Winkelabhängige Ladungsverteilung des freien Pr^{3+} -Ions $J=4$

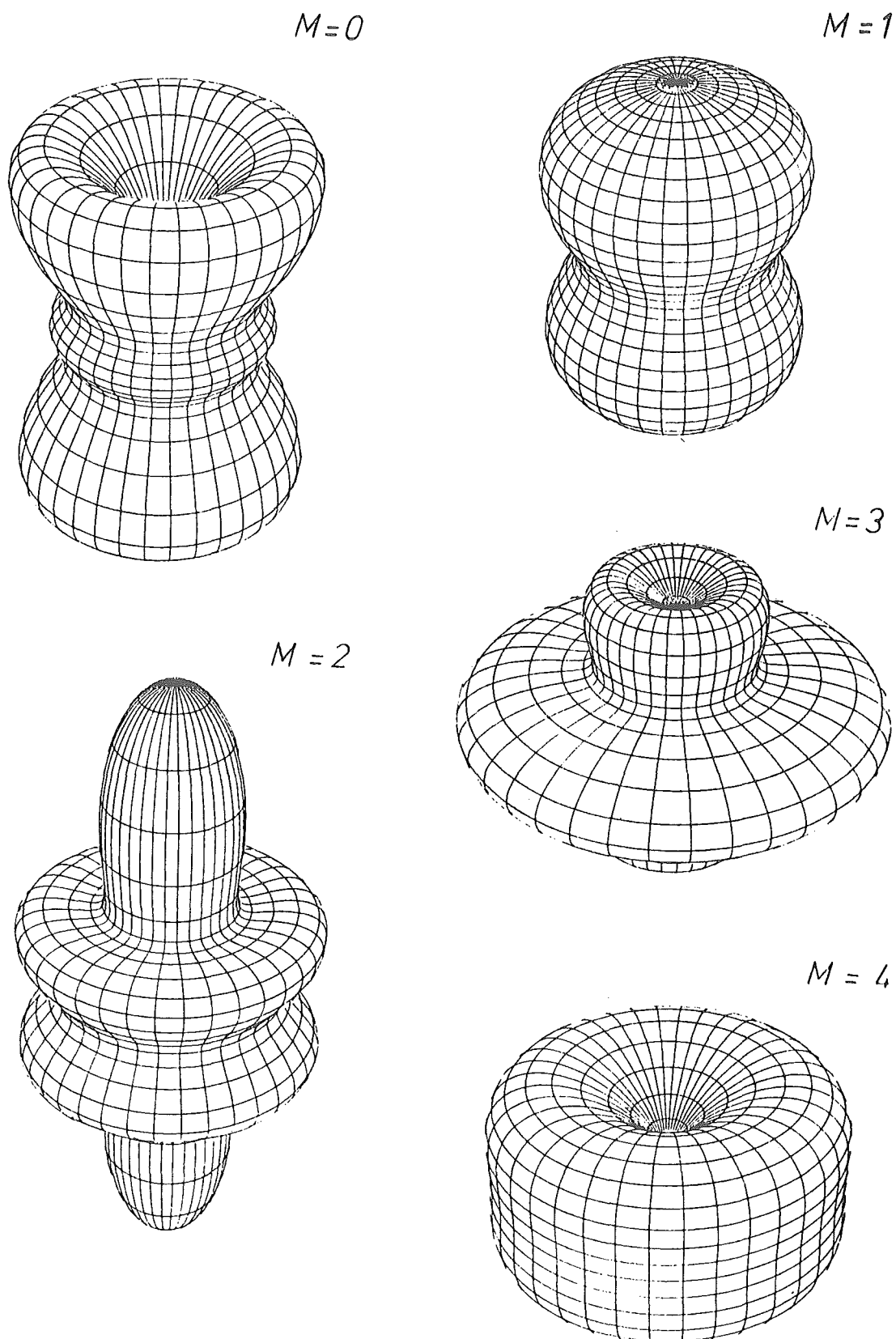


Abb. 5

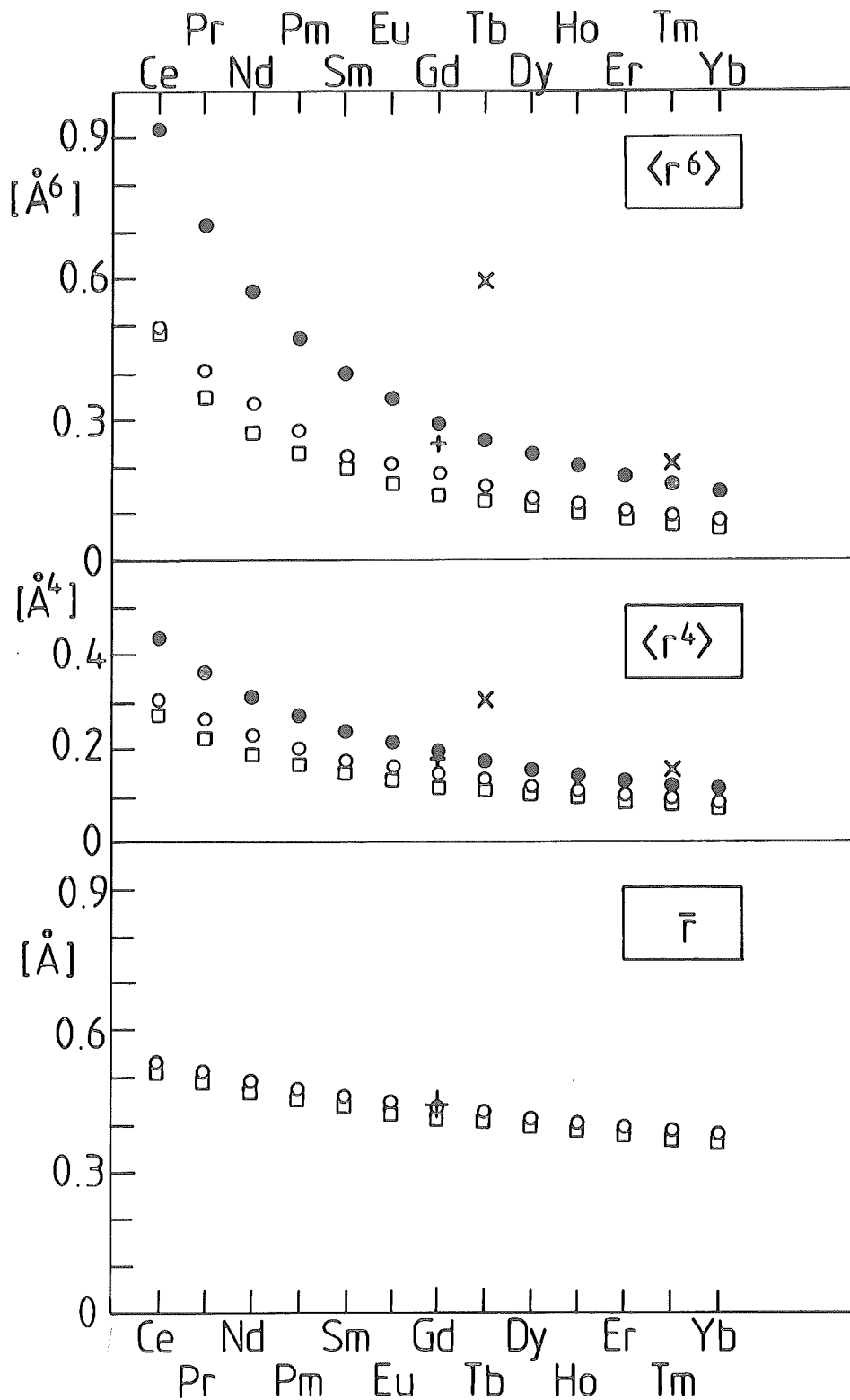


Abb.6 : Die gemittelten Größen $\langle r^6 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, \bar{r} (Definition siehe Text) der versch. 4f-Ladungsverteilungen

3. SE-Ionen in elektrischen Kristallfeldern

3.1. Die Kristallfeldaufspaltung

Nachdem nun das Verhalten des freien SE-Ions hinreichend bekannt ist, interessieren jetzt die Änderungen der 4f-Zustände durch äußere elektrische Felder, hervorgerufen durch benachbarte Ladungen. Da diese äußeren Einflüsse als Störungen angesehen werden können, ändern sich die Radialwellenfunktionen in 1. Näherung nicht, denn diese werden durch das relativ starke abgeschirmte Potential $U(r)$ mittels (2.2) bestimmt. Wie im folgenden gezeigt werden wird, sind es nur die winkelabhängigen Wellenfunktionen, die dem Einfluß äußerer Ladungen unterliegen.

Betrachten wir zunächst noch einmal das freie SE-Ion. Durch die LS-Kopplung und der damit verbundenen LS-Aufspaltung wird neben L , M_L , S und M_S der Gesamtdrehimpuls J zu einer weiteren guten Quantenzahl. Die bisherige Entartung des Grundzustandes wird teilweise aufgehoben. Seine Entartung ist nunmehr $(2J+1)$ -fach. Dies entspricht den $(2J+1)$ möglichen M_J -Zuständen, $M_J = -J, -(J-1), \dots, J-1, J$. Der Grund dieses Freiheitsgrades liegt in der Zentralsymmetrie der Kernkräfte und der Zentralsymmetrie des Hamiltonian der LS-Kopplung. Zu jedem der $| \alpha J M_J \rangle$ -Zustände gehört eine entsprechende Ladungsverteilung $\rho(| \alpha J M_J \rangle)$ der 4f-Elektronen. Im Gegensatz zu einer Ladung ist J (J ist ein Pseudovektor) aber nicht zeitinvariant, also

$$\rho(t) = \rho(-t)$$

aber $| \alpha J M_J \rangle(t) = | \alpha J -M_J \rangle(t)$

Daraus folgt

$$\rho(| \alpha J M_J \rangle) = \rho(| \alpha J -M_J \rangle) \quad (3.1)$$

Die Ladungsverteilungen von $\pm M_J$ fallen zusammen. Es ist wichtig zu wissen, daß $\rho(| \alpha J M_J \rangle)$ NIEMALS ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Das gilt fuer alle Atomzustände (Ausnahme: Das Wasserstoffatom). Es sind diese Ladungsverteilungen $\rho(| \alpha J M_J \rangle)$, die auf äußere elektrische Felder, z.B. Kristallfelder, reagieren.

Ein 4f-Ion befinde sich beispielsweise in einem homogenen elektrischen Feld; das wäre in guter Näherung jedes beliebige, von außen angelegte Feld. Da nur Monopole und Dipole an solch ein Feld ankoppeln können, existiert in 1.Näherung keine WW. Erst in 2.Näherung Störungsrechnung entsteht eine Ankopplung über das induzierte Dipolmoment $\underline{p}_{\text{ind}}$

$$\underline{p}_{\text{ind}} = \alpha \underline{E} \quad \alpha - \text{Polarisierbarkeit}$$

und damit eine WW-Energie

$$H_{\text{hom}} = -\underline{p}_{\text{ind}} \cdot \underline{E} = -\alpha E^2$$

bekannt als quadratischer Starkeffekt.

Versetzen wir uns nun in den atomaren Bereich. Ein 4f-Ion befinde sich auf dem, von uns als Aufpunkt gewählten, Gitterplatz. Unterstellen wir, das Punktladungsmodell (Absch. 3.4.1.) sei richtig. Das hieße, es existieren Punktladungen auf benachbarten Gitterplätzen, z.B. als Ergebnis nicht ganz abgeschirmter Kernladungen. Diese Punktladungen bilden bzgl. des 4f-Ions ein inhomogenes, elektrisches Feld, das Kristallfeld. Die nicht-sphärische 4f-Schale reagiert auf dieses nichtzentralsymmetrische Feld mit Zuständen $|\Gamma_i\rangle$, die eine Überlagerung der ursprünglichen $|\alpha JM_J\rangle$ -Zustände darstellen.

$$|\Gamma_i\rangle = \sum_{M_J=-J}^J a_{i,M_J} |\alpha JM_J\rangle \quad i=1, \dots, 2J+1 \quad (3.2)$$

Diese ihrerseits wieder orthogonalisierten Zustände $|\Gamma_i\rangle$, die CF-Zustände, sind der Response der 4f-Schale auf das äußere, inhomogene Feld. Es existieren genau $2J+1$ viele Responsezustände, in denen sich das 4f-Ion befinden kann. Jeder dieser CF-Zustände besitzt wiederum eine eigene, für ihn typische Ladungsverteilung $\rho(|\Gamma_i\rangle)$. Daher besitzt i.a. jeder der CF-Zustände eine unterschiedliche CF-Energie. Es entsteht die CF-Aufspaltung.

Zur Veranschaulichung sind die Ladungsverteilungen $\rho(|\Gamma_i\rangle)$ für das kubische CF der Verbindung YPd_3 im Absch. 7.2. für mehrere 4f-Ionen dargestellt. Da die CF-Zustände nur Überlagerungen der ursprünglichen Zustände $|\alpha JM_J\rangle$ sind, trügen sie ebenfalls kein elektrisches Dipolmoment. Wegen der Inhomogenität des CF tritt der Effekt der CF-Aufspaltung bereits in 1.Ordnung Störungsrechnung auf. Aus diesem Grund vernachlässigt die CF-Theorie Effekte 2.Ordnung, im Gegensatz zum

homogenen äußeren Feld. Es läßt sich zeigen /9/, daß der Schwerpunkt E_{00} der CF-Energieniveaus, für den gilt

$$\sum_{i=1}^{2J+1} (E(\Gamma_i) - E_{00}) = 0 \quad (3.3)$$

genau die Energie darstellt, die sich ergibt, wenn man nur den Monopolterm des CF zuläßt. Mit anderen Worten: Der Grundzustand des freien 4f-Ions erfährt im CF eine gewisse Verschiebung durch den Monopolterm des CF. Die weitere Aufspaltung durch die Dipol- und höheren Multipolterme erfolgt symmetrisch zu dieser neuen Lage (Abb.7). Dieser Schwerpunkt des CF wird in allen folgenden CF-Schemata durch eine waagrecht gestrichelte Linie - - - - - angedeutet werden.

Bei Anwesenheit eines Feldes können bestimmte CF-Energien mit den Energien anderer CF-Zustände zusammenfallen. Je nach gegebener CF-Symmetrie können sich also entartete CF-Zustände bilden. Beim homogenen Feld trat immer eine 2-fache Entartung auf (siehe (3.1)), da sich die Anfangszustände nicht mischten (Ausnahme: J ganzzahlig, $M_J = 0$). Im Fall des inhomogenen CF folgt aber wegen der Überlagerung nicht unbedingt eine 2-fache Entartung. Es gilt dann zwar immer noch $\mathcal{P}(/ \Gamma_i \rangle) = \mathcal{P}(/ \overline{\Gamma}_i \rangle)$, wobei $/ \overline{\Gamma}_i \rangle$ der durch Zeitinversion aus $/ \Gamma_i \rangle$ entstandene Zustand sei. Zu einem gegebenen $/ \Gamma_i \rangle$ muß aber nicht das komplementäre $/ \overline{\Gamma}_i \rangle$ existieren! Kramers (eine gute Übersicht bietet /10/) zeigte allerdings 1952, daß für halbzahliges J bei ALLEN elektrischen Feldern die Zustände mindestens 2-fach entartet sein müssen. Zu jedem $/ \Gamma_i \rangle$ existiert dann ein $/ \overline{\Gamma}_i \rangle$. Diese Ionen besitzen maximal $(2J+1)/2$ viele CF-Niveaus und wegen des halbzahligen J eine ungerade Anzahl von 4f-Elektronen; Nicht-Kramers-Ionen (J ganzzahlig) maximal $2J+1$ viele Niveaus und eine gerade Anzahl von 4f-Elektronen.

Zum Abschluß gibt Abb.7 die mögliche Änderung des 4f-Hund'schen Grundzustandes des Pr^{3+} ($J=4$) beim Übergang vom freien Ion zum Kristall mit kubischen CF schematisch wieder (zur Nomenklatur der kubischen CF-Zustände siehe Absch. 3.3.).

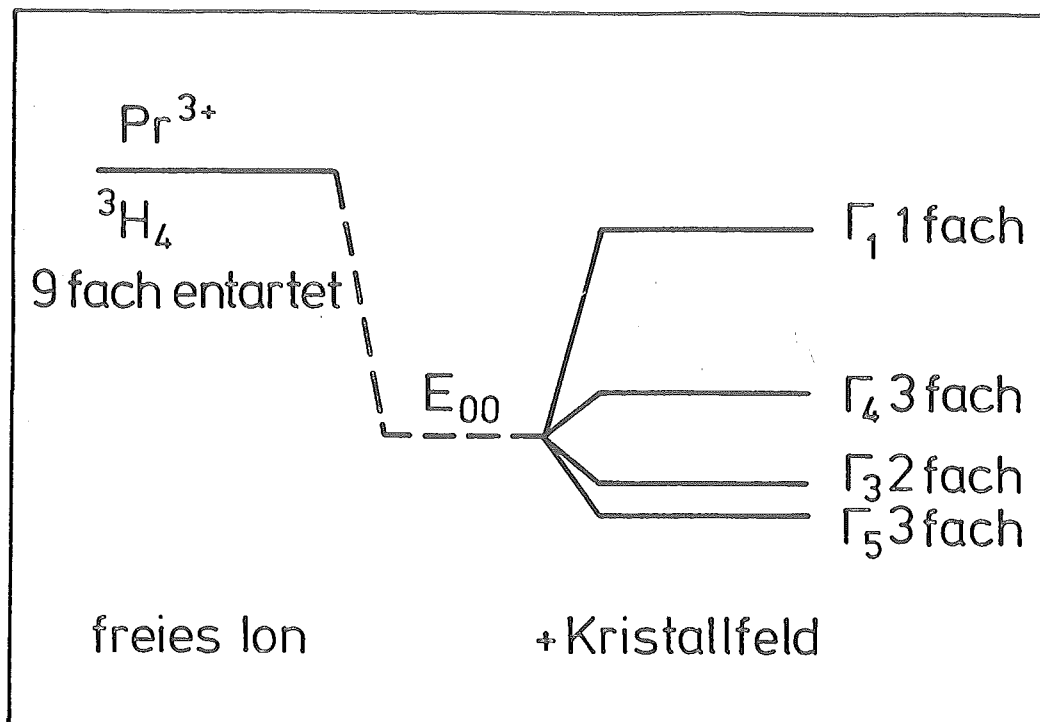


Abb.7 : mögliche Aufspaltung des Pr^{3+} - Grundzustandes im Kristallfeld

3.2. Kristallfeld und Kristallsymmetrien

In diesem Abschnitt sollen nur die Auswirkungen der Kristallsymmetrie auf generelle Eigenschaften des CF-Operators und dessen Eigenzustände untersucht werden. Es interessiert also überhaupt nicht, durch welche Ladungen diese CF hervorgerufen werden oder an welchen Raumpunkten sich diese Ladungen befinden.

Das betrachtete 4f-Ion befinde sich am Koordinatenursprung. Gesucht ist das CF-Potential V mit der Symmetrie S am Ort \underline{r} eines beliebigen 4f-Elektrons. Dazu entwickle man das Potential an diesem Punkt nach Kugelflächenfunktionen, was einer Entwicklung nach Multipolen entspricht [11]. Liegen die das CF erzeugende Ladungen außerhalb des SE-Ions, so genügt das Potential der Laplacegleichung

$$\Delta V = 0$$

und läßt sich daher in Polarkoordinaten schreiben als

$$V(r, \Theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\Theta, \phi) \quad (3.4)$$

mit A_l^m - den Entwicklungskoeffizienten (sie werden bestimmt durch das angenommene Ladungsmodell)
 Y_l^m - den Kugelflächenfunktionen

Die Ausdrücke $r^l Y_l^m(\Theta, \phi)$ lassen sich über Tesserafunktionen und der "Operator-Equivalents"-Methode /12/ (die kartesischen Operatoren (x,y,z) werden dabei in äquivalente Drehimpulsoperatoren (J_z, J_+, J_-) umgeschrieben) in Kristallfeldoperatoren \bar{O}_l^m transformieren, gemäß

$$r^l Y_l^m(\Theta, \phi) \longrightarrow \alpha_{Jl} \langle r^l \rangle \bar{O}_l^m$$

$$\text{mit} \quad \langle r^l \rangle = \int_0^{\infty} R_{4f}^2(r) \cdot r^l \cdot dr / \int_0^{\infty} R_{4f}^2(r) dr \quad (\text{siehe Absch.2})$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Jl} &= \alpha_J & l=2 \\ &= \beta_J & l=4 \\ &= \gamma_J & l=6 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{(Stevensfaktoren} \\ \text{tabelliert in /13,14/)} \end{array}$$

Also ist der CF-Operator H_{CF}

$$H_{CF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_l^m \bar{O}_l^m \quad (3.5)$$

$$\text{mit} \quad B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \alpha_{Jl}$$

Die Koeffizienten B_l^m sind wegen der Abhängigkeit von A_l^m abhängig von dem benutzten Modell der CF erzeugenden Ladungen. Die Berechnung dieser Koeffizienten ist Aufgabe des Absch.3.4. Hier soll im Augenblick nur untersucht werden, inwieweit sich generelle Aussagen über Anzahl und Ordnung der CF-Operatoren \bar{O}_l^m und die CF-Zustände machen lassen, wenn das CF eine bestimmte Symmetrie S besitzt.

Betrachte dazu die Schrödingergleichung des CF-Operators

$$H_{CF} / \Gamma_i \rangle = E_i / \Gamma_i \rangle \quad (3.6)$$

Es seien

\hat{S} - der Operator der Symmetrietransformation bzgl. S
 \hat{K} - der Operator beliebiger Koordinatentransformationen

Da der Kristallfeldoperator die Symmetrie des CF widerspiegeln muß, also

$$\hat{S} (H_{CF}) = H_{CF}$$

folgt durch Anwendung von S auf (3.6)

$$\begin{aligned} H_{CF} / \Gamma_i' &= E_i / \Gamma_i' \\ \text{mit} \quad / \Gamma_i' &= \hat{S} / \Gamma_i' \end{aligned} \quad (3.7)$$

den transformierten CF-Zuständen. Zusätzlich muß die CF-Energie natürlich unabhängig vom benutzten Koordinatensystem sein. Fassen wir die abgeleiteten Forderungen noch einmal zusammen

1. $\hat{S} (H_{CF}) = H_{CF}$
2. $E_i = \hat{K} (E_i)$ oder
 $\langle \Gamma_i' / H_{CF} / \Gamma_i' \rangle = \hat{K} (\langle \Gamma_i' / H_{CF} / \Gamma_i' \rangle)$
3. $H_{CF} / \Gamma_i' = E_i / \Gamma_i'$

Aus diesen drei Forderungen ergeben sich wichtige einschränkende Bedingungen, sowohl für den CF-Operator, als auch für die CF-Zustände, hinsichtlich deren Darstellungen (3.5) und (3.2). (Beweise siehe z.B. /9/)

Folgerungen aus 1.:

- a. Die z-Achse (Achse gegen die Θ gemessen wird) habe eine p-zählige Symmetrie. Dies bedingt

$$m = k \cdot p \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3.8)$$

In (3.4) kommen also nur Glieder mit einem Vielfachen der Zähligkeit p vor.

- b. Das CF besitze ein Inversionszentrum, das bedingt

$$l = 2 \cdot k \quad k \in \mathbb{N}_0 \quad (3.9)$$

Es können nur Operatoren \overline{O}_1^m mit geradem l auftreten.

- c. Die Hauptachse z besitze eine 2-zählige Nebenachse. Daraus folgt,

daß sich die Operatoren \overline{O}_1^m und \overline{O}_1^m zu einem neuen Operator O_1^m zusammensetzen lassen

$$O_1^m = \overline{O}_1^m + (-1)^{1+m} \cdot \overline{O}_1^m \quad (3.10)$$

m bleibt daher in (3.5) auf positive Glieder beschränkt. Erst diese zusammengesetzten Operatoren O_1^m sind die allgemein üblichen CF-Operatoren, die z.B. in /13,14/ tabelliert sind.

Folgerung aus 2.:

Die Multipolentwicklung in (3.5) bricht ab, sie ist endlich. Es gilt

$$l \leq 2J \quad (3.11)$$

Die physikalische Ursache für diese Einschränkung liegt in der Tatsache begründet, daß die zu einem J zugehörige Ladungsverteilung die von außen einwirkenden Multipolfelder der Ordnung $l > 2J$ nicht mehr auflösen kann.

Eine weitere Folgerung ist

$$l \leq 2l_{4f} = 6 \quad (3.12)$$

mit l_{4f} dem Bahndrehimpuls der 4f-Elektronen.

Nimmt man nun an, daß alle beschriebenen Punktsymmetrien auf ein bestimmtes CF-Potential zutreffen, so läßt sich (3.5) zusammen mit (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) und (3.12) schreiben als

$$H_{CF} = \sum_{l=0}^{\min(6, 2J)} \sum_{m=0}^l B_l^m \cdot O_l^m \quad \begin{matrix} m=kp & k \in \mathbb{N}_0 \\ l \text{ gerade} \end{matrix} \quad (3.13)$$

Folgerung aus 3.:

Ein besonders wichtiges Ergebnis aus Forderung 3. folgt, wenn eine p-zählige Hauptachse existiert. In diesem Fall ist dann

$$M_J = \mu + k \cdot p \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3.14)$$

Man legt mit μ dasjenige in $|\Gamma_i\rangle$ vorkommende M_J fest, das den kleinsten Betrag hat. Gemäß (3.14) besitzt $|\Gamma_i\rangle$ also nur noch

solche $|\alpha J M_J\rangle$ -Zustände, deren M_J -Werte um p auseinanderliegen, also

$$|\Gamma_i\rangle = \sum_k a_{ik} |\alpha J, \mu + kp\rangle \quad (3.15)$$

$$\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left\lfloor \frac{p}{2} \right\rfloor \quad J \text{ ganzzahlig}$$

$$\mu = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm \left\{ \left\lfloor \frac{p-1}{2} \right\rfloor + \frac{1}{2} \right\} \quad J \text{ halbzahlig}$$

(3.15) hat für die azimuthale Form der Ladungsverteilung eines CF-Zustandes wichtige Konsequenzen.

Wir separieren auf der rechten Seite von (3.15) die azimuthalen Anteile, d.h. für einen beliebigen CF-Zustand $|\Gamma\rangle$ (vgl. (2.1)) ist

$$\begin{aligned} |\Gamma\rangle &= \sum_n k_n(\theta) \cdot \exp(i \cdot (\mu + np)\phi) \quad k_n(\theta) \text{ reell} \\ &= \exp(i\mu p) \sum_n k_n(\theta) \cdot \exp(inp\phi) \end{aligned}$$

und da $\rho(|\Gamma\rangle) \sim |\Gamma|^2$ ist, ist

$$\begin{aligned} \rho(|\Gamma\rangle) &\sim \left(\sum_n k_n \cdot \exp(inp\phi) \right) \cdot \left(\sum_m k_m \cdot \exp(-imp\phi) \right) \\ &= \sum_{n,m} k_n k_m \cdot \exp(i(n-m)p\phi) \\ &= \sum_n k_n^2 + \sum_{m < n} k_n k_m \left[\exp(i(n-m)p\phi) + \exp(-i(n-m)p\phi) \right] \\ &= \sum_n k_n^2 + 2 \sum_{m < n} k_n k_m \cos \left[(n-m)p\phi \right] \end{aligned}$$

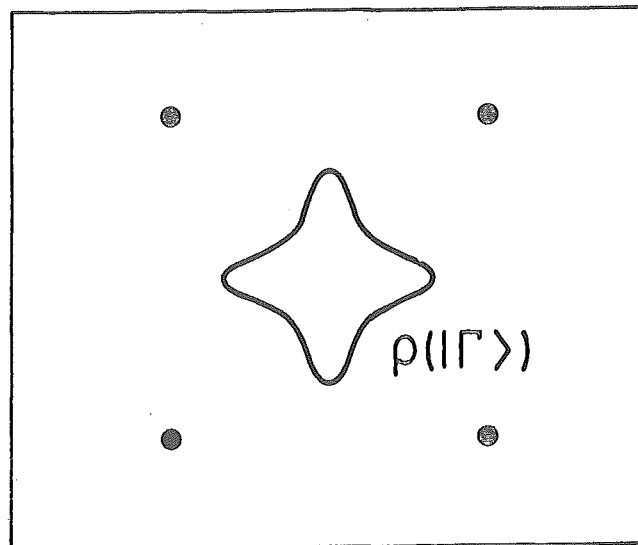


Abb.8 : Qualitative Form einer 4f-Ladungsverteilung in Richtung einer 4-zähligen Kristallachse

D.h. die Ladungsverteilung ist azimuthal mit einer Frequenz von mindestens $p\phi$ moduliert (siehe die Abb. in Absch. 7.1.). Eine Zeichnung wie Abb.8 gibt also die Ladungsverteilung qualitativ richtig wieder. Eine p-zählige z-Achse induziert eine p-zählige, azimuthale Ladungsverteilung der CF-Zustände, ein Ergebnis, das durchaus zu erwarten war.

Dies war eine Möglichkeit, allein aus der CF-Symmetrie Informationen über CF-Operatoren und CF-Zustände zu erhalten. Die Gruppentheorie ermöglicht einen weiteren, grundsätzlich anderen Zugang zur CF-Aufspaltung. Sie liefert Angaben über Anzahl und Entartung der Energieniveaus. Es würde zu weit führen, auf diese Theorie weiter einzugehen. Es sollen hier nur ihre Ergebnisse /15,16/ in Tabelle 1 festgehalten werden.

Term-splitting for Integral J

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	General rule
Cubic ($n_3 n_2 n_1$)	1 (001)	1 (100)	2 (110)	3 (201)	4 (211)	4 (301)	6 (312)	6 (411)	7 (421)	add 5 every 6 add (311) every 6
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11	add 4 every 3
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13	add 3 every 2
Lower symmetry	1	3	5	7	9	11	13	15	17	$2J+1$

Term-splitting for Half-integral J

J	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	General rule
Cubic	1	1	2	3	3	4	5	5	6	add 2 every 3
All other groups	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$J + \frac{1}{2}$

Cubic :— O_h , O , T_d , T_h , T .

Hexagonal :— D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_{6h} , C_6 , D_{3h} , C_{3h} , D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 , C_3 .

Tetragonal :— D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4 .

Lower symmetry :— D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_2 , C_s , S_2 , C_1 .

Tabelle 1 : Anzahl der CF-Niveaus für verschiedene J und verschiedene Symmetrien

3.3 Kristallfelder kubischer Symmetrie

Die kubischen Gitter sind Systeme mit der höchsten Symmetrie, die wir kennen. Theorien, in die eine Gitterstruktur unmittelbar eingeht, bleiben durch diese einfache Struktur noch übersichtlich. Die kubische Symmetrie war daher in der CF-Theorie diejenige, mit der man sich zuerst und am ausgiebigsten beschäftigte. Auch YPd_3 und YAl_2 sind kubisch. Der besonderen Vereinfachung hinsichtlich der Auswertung der Messungen, die die kubische Symmetrie mit sich bringt und die auch für die Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit wesentlich sein werden, soll dieses Kapitel Rechnung tragen. ¹⁾

Man wählt in kubischen Systemen i.a. die z-Achse parallel zur $[100]$ - Richtung. Weist die z-Achse in eine andere Raumrichtung als diese, z.B. durch Anlegen eines Magnetfeldes, so ändert sich der CF-Operator gemäß Abschn. 3.2. /13/.

Durch die beschriebene Standardwahl erhält man eine 4-zählige z-Achse mit einer 4-zähligen Nebenachse (y-Achse parallel zu $[010]$). Der CF-Operator, der diesen Symmetrietyp wiedergibt, ist in (3.13) beschrieben.

¹⁾ Ähnlich wie im kubischen Fall /17/ sind für hexagonale CF Tabellen und Diagramme über die CF-Niveaus systematisch berechnet und veröffentlicht worden (Segal & Watson) und zwar für

- hexagonale CF mit IDEALEM c/a-Verhältnis /18/
- hexagonale CF mit IDEALEM c/a-Verhältnis und einem Magnetfeld parallel zur c-Achse /20/
- hexagonale CF mit IDEALEM c/a-Verhältnis und einem Magnetfeld senkrecht zur c-Achse /21/
- hexagonale CF mit NICHTIDEALEM c/a-Verhältnis, tabelliert im Anhang von /22/. Hier ist auch im Kapitel 3 eine allgemeine Übersicht über die Theorie hexagonaler CF zu finden.

$$H_{CF} = B_2^0 \cdot O_2^0 + B_4^0 \cdot O_4^0 + B_4^4 \cdot O_4^4 + B_6^0 \cdot O_6^0 + B_6^4 \cdot O_6^4$$

Der Operator verkürzt sich für $2J < 6$ auf die ersten drei Glieder. Die kubische Struktur besitzt aber noch weitere Symmetrien. Es läßt sich zeigen /13/, daß bei Beachtung aller Punktsymmetrien der CF-Operator für kubische Systeme die Form annimmt

$$H_{CF} = \begin{cases} B_4 \cdot O_4 + B_6 \cdot O_6 & 2J \geq 6 \\ B_4 \cdot O_4 & 2J < 6 \end{cases} \quad (Ce^{3+}, Sm^{3+}) \quad (3.16)$$

$$O_4 = O_4^0 + 5 \cdot O_4^4$$

$$O_6 = O_6^0 - 21 \cdot O_6^4$$

$$O_4^0 = 35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

$$O_4^4 = (J_+^4 + J_-^4)/2$$

$$O_6^0 = 231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 + [105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$$

$$O_6^4 = [11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4)/4 + (J_+^4 + J_-^4)[11J_z^2 - J(J+1) - 38]/4$$

Die Operatoren O_4^0 und $5 \cdot O_4^4$ bzw. O_6^0 und $21 \cdot O_6^4$ besitzen gemeinsame Faktoren $F(4)$ bzw. $F(6)$, die man herauszieht

$$H_{CF} = B_4 \cdot F(4) \cdot \frac{O_4}{F(4)} + B_6 \cdot F(6) \cdot \frac{O_6}{F(6)} \quad (3.17)$$

Im folgenden sei stillschweigend $B_6=0$ für $2J < 6$ angenommen. Die Koeffizienten der normierten Operatoren können beliebige Werte annehmen. Durch die Variablentransformation

$$B_4 \cdot F(4) = W \cdot x$$

$$B_6 \cdot F(6) = W(1 - |x|) \quad (3.18)$$

wird der Definitionsbereich der Variablen x aber auf das Intervall $]-1,1[$ eingeschränkt. Aus der Umkehrtransformation (Beweis: Anhang B)

$$W = \text{sign}(b_6)(|b_4| + |b_6|)$$

$$x = \text{sign}(b_6) b_4 / (|b_4| + |b_6|)$$

$$b_4 = B_4 \cdot F(4)$$

$$b_6 = B_6 \cdot F(6)$$

ist dies deutlich zu erkennen.

Mit (3.18) läßt sich (3.17) nun schreiben als

$$H_{CF} = W \cdot \left[x \cdot \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \cdot \frac{O_6}{F(6)} \right] \quad (3.19)$$

Bem: Im Fall $2J < 6$ folgt aus $B_6 = 0$ wegen (3.18) $x = 1$.

Die Variable x stellt die Wichtung zwischen den normierten Operatoren 4.Ordnung und 6.Ordnung dar. Die Variable W mißt die Stärke der CF-Aufspaltung. W kann größer oder kleiner als 0 sein!

Der Vorteil von (3.19) ist der, daß der eingeklammerte Operator, der zu diagonalisieren ist, nur noch von einer Variablen, nämlich x , abhängt. Man erhält somit Diagramme, die die Eigenwerte dieses Operators im Bereich $-1 < x \leq 1$ darstellen /17/. (Anhang C: Abb.59-64). Die zugehörigen CF-Zustände sind daher ebenfalls Funktionen von x .

Gemäß Bethe's Notation werden die CF-Zustände folgendermaßen definiert

Γ	J ganzz.	J halbz.
Singulett	Γ_1, Γ_2	-
Dublett	Γ_3	Γ_6, Γ_7
Triplet	Γ_4, Γ_5	-
Quartett	-	Γ_8

Die magnetischen Zustände sind eingerahmt. Die Zustände $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ der Kramersionen (J halbzahlig) bestehen aus Kramers-Dubletts und sind daher stets gradzahlig entartet. Da bei den Kramers-Dubletts die Drehimpulsanteile parallel zur z-Achse gleich groß sind, aber entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, haben sie auch entgegengesetzte magn. Momente. Die CF-Zustände $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ sind daher magnetisch. Die Tripletts Γ_4 und Γ_5 besitzen ebenfalls je ein Kramers-Dublett, sind also ebenfalls magnetisch.

Da meistens mehrere symmetriegleiche Γ 's existieren, tragen diese CF-Zustände einen in Klammern gesetzten Index, der die Zustände durchnummeriert.

In Anhang C Abb. 59-64 sind die CF-Schemata aller relevanten Gesamtdrehimpulse J dargestellt (mittleres Bild). Die beiden anderen Diagramme geben Matrixelemente an, die in Absch. 5.1. von Interesse sein werden.

Gehen wir kurz zurück zu (3.18). Gemäß (3.5) ist

$$B_1^m = A_1^m \langle r^1 \rangle \alpha_{J1}$$

also insgesamt

$$\begin{aligned} A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J F(4) &= W \cdot x \\ A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J F(6) &= W(1 - |x|) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Auf der linken Seite der Gleichungen sind alle Größen außer A_4 und A_6 bekannt. Da die Größen $\langle r^1 \rangle$ aber bisher nur relativ ungenau zu bestimmen sind (vgl. Absch. 2.), faßt man jeweils A_1 und $\langle r^1 \rangle$ zu einer Unbekannten zusammen und nennt diese Parameter dann die CF-Parameter (CFP). Wir benutzen jedoch für $\langle r^1 \rangle$ die Werte in Absch. 2.

	$(\langle r^4 \rangle \beta_J F(4))^{-1} [\text{\AA}^{-4}]$	$(\langle r^6 \rangle \gamma_J F(6))^{-1} [\text{\AA}^{-6}]$
Ce ³⁺	6.090	---
Pr ³⁺	- 62.90	18.24
Nd ³⁺	- 185.3	- 18.22
Sm ³⁺	28.06	---
Tb ³⁺	794.8	- 462.0
Dy ³⁺	- 1806.	309.4
Ho ³⁺	- 3509.	- 278.5
Er ³⁺	2863.	194.5
Tm ³⁺	843.2	- 146.0
Yb ³⁺	- 85.77	36.56

Tabelle 2 : Umrechnungsfaktoren zwischen den LLW-Parametern x und W und den CFP A_4 und A_6

Die vom praktischen Gesichtspunkt aus wichtigen Größen,

$$\begin{aligned} & (\langle r^4 \rangle \beta_J F(4))^{-1} \\ & (\langle r^6 \rangle \gamma_J F(6))^{-1} \end{aligned}$$

die die Verbindung zwischen den experimentell ermittelten Werten x und W und den theoretischen Größen A_4 und A_6 herstellen, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Es ist jetzt die Aufgabe des Experimentalphysikers, anhand der Diagramme (Anhang C: Abb.59-64) die Größen x und W und daraus mittels Tabelle 2 die Koeffizienten A_4 und A_6 zu bestimmen. Diese beiden Größen sind es, die im folgenden Abschnitt für verschiedene Ladungsmodelle theoretisch berechnet werden müssen, um sie dann mit den experimentellen Werten A_4 und A_6 zu vergleichen.

3.4. Kristallfeldmodelle

3.4.1. Das Punktladungsmodell

Ein einfaches aber auch grobes Modell der Ladungsverteilung in einem Gitter ist das Punktladungsmodell (PCM). Man nimmt dabei an, daß sich die Ladung q_j an den benachbarten Gitterpunkten R_j ($j = 1, \dots, k$; k viele nächste Nachbarn) befindet. Das 4f-Ion sei im Koordinatenursprung (Abb.9).

Das Kristallfeldpotential berechnet sich nun für einen beliebigen Ort \underline{r} als

$$V(\underline{r}) = \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{|\underline{R}_j - \underline{r}|}$$

Man kann den Ausdruck $1/|\underline{R}_j - \underline{r}|$ für $|\underline{R}_j| > r$ direkt in Tesseralfunktionen [13] entwickeln und erhält

$$\frac{1}{|\underline{R}_j - \underline{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{R_j^{l+1}} \cdot \frac{4}{2l+1} \sum_{m=0}^l z_{lm}(\Theta, \phi) z_{lm}(\Theta_j, \phi_j)$$

Daraus ergibt sich

$$V(r, \Theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l \gamma_{lm} \cdot r^l \cdot z_{lm}(\Theta, \phi) \quad (3.21)$$

$$Y_{lm} = \sum_{j=1}^k \frac{4}{2l+1} q_j \cdot Z_{lm}(\Theta_j, \Phi_j) / R_j^{l+1}$$

Diese Y_{lm} sind identisch mit den A_l^m von (3.4), bis auf einen konstanten Faktor, der sich aus der Umrechnung von Kugelflächenfunktionen in Tesserafunktionen ergibt.

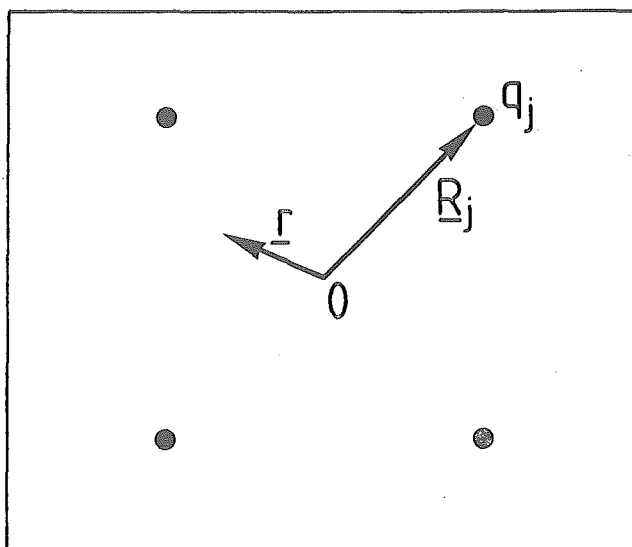


Abb.9 : Einfache Darstellung von Punktladungen und Definition der benutzten Größen

Die CF-Energie eines 4f-Elektrons mit der Ladung $q_{4f} = -|e|$ ist nun

$$E_{4f} = \int_V \rho_{4f}(r) \cdot V(\underline{r}) \cdot d^3 \underline{r}$$

Die Operatoräquivalenzmethode von Stevens läßt sich nun sehr leicht durchführen. Durch die Transformation gehen die Größen folgendermaßen ineinander über

$$\begin{aligned} Z_{lm}(\Theta, \Phi) &\longrightarrow O_l^m \propto_{Jl} \langle r^l \rangle \\ Y_{lm} &\longrightarrow \bar{B}_l^m \end{aligned}$$

Man erhält damit für die Operatorkoeffizienten B_l^m

$$B_1^m = \bar{B}_1^m \propto_{J1} \langle r^1 \rangle$$

$$B_4 = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} \cdot \beta_J \langle r^4 \rangle \gamma_{40} \cdot q_{4f}$$

$$B_6 = \frac{1}{32} \cdot \sqrt{\frac{13}{\pi}} \cdot \gamma_J \langle r^6 \rangle \gamma_{60} \cdot q_{4f}$$

also mit (3.21)

$$B_4 = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} \beta_J \langle r^4 \rangle \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{9} \cdot z_{40} q_j q_{4f} / R_j^5$$

$$B_6 = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} \gamma_J \langle r^6 \rangle \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{13} \cdot z_{60} \cdot q_j q_{4f} / R_j^7$$

Da

$$z_{40}(\Theta, \phi) = \frac{3}{16\sqrt{\pi}} (35 \cdot \cos^4 \Theta - 30 \cdot \cos^2 \Theta + 3)$$

$$z_{60}(\Theta, \phi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} (231 \cdot \cos^6 \Theta - 351 \cdot \cos^4 \Theta + 105 \cdot \cos^2 \Theta - 5)$$

ist mit $q_{4f} = -|e|$ und $q_j = z_j |e|$

$$A_4 = -2^{-6} |e|^2 \sum_{j=1}^k z_j \cdot (35 \cos^4 \Theta_j - 30 \cos^2 \Theta_j + 3) / R_j^5 \quad (3.22)$$

$$A_6 = -2^{-8} |e|^2 \sum_{j=1}^k z_j \cdot (231 \cos^6 \Theta_j - 315 \cos^4 \Theta_j + 105 \cos^2 \Theta_j - 5) / R_j^7$$

$$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J$$

$$B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J$$

In (3.22) gehen nur die Lagen (R_j, Θ_j, ϕ_j) der benachbarten Punktladungen ein. A_4 und A_6 sind also reine gitterspezifische Größen. Die Gittersummen (3.22) wurden für YPd_3 und YAl_2 bis zur einschließlich 6. Koordinatenschale berechnet. Die Ergebnisse sind

$$\begin{aligned} A_4 (YPd_3) &= |e|^2 \cdot (1.30 \cdot Z_{Pd} - 0.374 \cdot Z_Y) / a_0^5 \\ A_6 (YPd_3) &= |e|^2 \cdot (1.7000 \cdot Z_{Pd} - 0.0358 \cdot Z_Y) / a_0^7 \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} A_4 (YAl_2) &= -|e|^2 ((17.6 \pm 1.) Z_{Al} - (13.5 \pm 0.5) Z_Y) / a_0^5 \\ A_6 (YAl_2) &= -|e|^2 ((8.17 \pm 0.4) Z_{Al} - (17.79 \pm 0.05) Z_Y) / a_0^7 \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit

$$a_0 - \text{Gitterkonstante}$$

$$|e|^2 = 1.4400 \cdot 10^4 \text{ meV} \cdot \text{\AA}$$

Eine Verbindungsreihe, die diesem Modell am nächsten kommt, sind die SE-Monopnictide. Tuberfield et al /23/ 1971 und später Birgenau et al /24/ 1973 veröffentlichten die CFP dieser Verbindungen, die sie mittels inelastischer Neutronenstreuung ermittelt hatten. Birgenau et al wenden auf die Ergebnisse gleichzeitig auch das Punktladungsmodell an. Gemäß (3.22) sollten nämlich die beiden Ausdrücke

$$A_4 a_0^5 \quad \text{und} \quad A_6 a_0^7$$

nur noch von der Ladung der nächsten Nachbarn, den Pnictiden, abhängig sein (Der Einfluß entfernterer Koordinationsschalen wurde vernachlässigt). Die Nachbarladung sollte aber für Pnictide dieselbe sein.

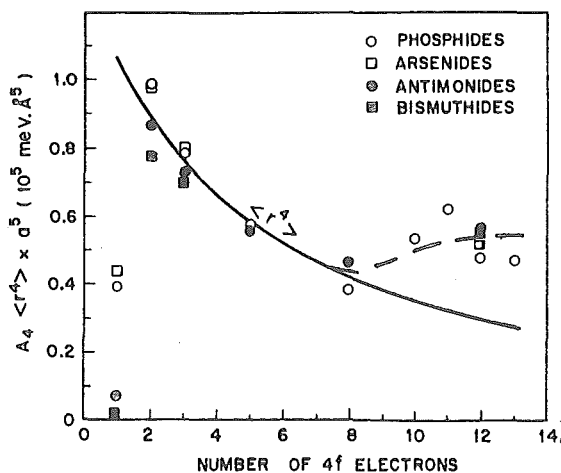


Abb.10 : Deutung der CFP der SE-Monopnictide durch das Punktladungsmodell

In Abb.10 ist der CFP 4.Ordnung dargestellt, multipliziert mit $a_0^5 \langle r^4 \rangle$. Die durchgezogene Linie gibt den Fit für eine nächste Nachbarladung von $Z = -1.2$ an. Das auslaufende Ende der gestrichelten Linie bezieht sich auf einen Wert von $Z = -2$. Diese Abweichung führt man auf Kovalenzeffekte zurück.

Trotz der vorhandenen Leitungselektronen in den SE-Monopnictiden, von denen man einen starken Einfluß auf die CFP erwartet hätte, weist dieses Ergebnis auf eine gewisse Berechtigung des PCM selbst in Metallen hin.

Mittels (3.23) und (3.24) läßt sich der Einfluß von Temperaturänderungen auf die CFP abschätzen. Im PCM bewirkt die Temperatur zweierlei:

1. Durch die Schwingungen der Kerne, den Punktladungen, kommt es zu Änderungen des CF innerhalb von Zeitabschnitten, die durch die Phononenfrequenzen bestimmt werden. Unterstellt man Elektronenfrequenzen, die wesentlich größer sind als die Phononenfrequenzen, so kann sich die 4f-Ladungsverteilung adiabatisch auf das sich ändernde CF einstellen. Es kommt zur Verschiebung und Aufspaltung von CF-Niveaus. Soweit bekannt existiert keine Veröffentlichung, die diesem Effekt Rechnung getragen hätte. Daher muß dieser Effekt leider übergangen werden.
2. Durch die thermische Ausdehnung des Gitters (die thermische Ausdehnung ist symmetrieerhaltend) ändert sich die Gitterkonstante und damit über (3.23) und (3.24) die CFP.

Die relativen CFP-Änderungen, hervorgerufen durch Punkt 2., sollen durch folgende Rechnung kurz abgeschätzt werden.

Es gilt

$$\Delta a_0/a_0 = \alpha(T) \cdot \Delta T$$

Für YPd_3 und YAl_2 ist im relevanten Temperaturbereich $0\text{K} < T < 300\text{K}$

$$\alpha \approx 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Daher berechnet sich die Gitterkonstante a' bei einer Temperaturänderung ΔT von T nach T' als

$$a' = a(T') = a_0 + \Delta a_0 = a_0 + a_0 \alpha \Delta T = a_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

also

$$\left(\frac{a'}{a_0}\right)^n = (1 + \alpha \Delta T)^n \approx 1 + n \alpha \Delta T$$

Für unsere Messungen galt maximal $\Delta T = 150\text{K}$. Also ist der relative Fehler der CFP

$$n \propto \Delta T \approx n \cdot 1.5 \cdot (10^{-3} - 10^{-4}) \leq 10^{-2} \quad \text{für } n \leq 7$$

Die Fehler liegen also unter 1% und sind deshalb vernachlässigbar.

3.4.2. Kristallfelder durch Leitungselektronen

Die Diskussion um den Einfluß der Leitungselektronen auf das Kristallfeld bewegt sich augenblicklich im Rahmen zumeist qualitativer Betrachtungen. Um nämlich das CF auch quantitativ bestimmen zu können, braucht man die genauen Ladungsverteilungen der Leitungselektronen und diese sind nur auf dem Wege ausgedehnter Bandstrukturechnungen zu erhalten. Da dies aber eine außerordentlich mühsame Arbeit ist, die Rechnungen im Prinzip für jede Verbindung einzeln gemacht werden müßten, existieren selbst für die bzgl. der CFP ausgiebig untersuchten Verbindungen YAl_2 keine Bandrechnungen. Selbst über den globalen Einfluß (d.h. schirmen die Leitungselektronen Punktladungen ab (shielding) oder verstärken sie sie sogar (antishielding)) besteht keine einhellige Meinung. Das Ergebnis dieser Arbeit wird nun aufzeigen können, daß die Leitungselektronen imstande sind, einen entscheidenden Einfluß auf die CF-Aufspaltung zu haben.

Die erste einfache Vorstellung basiert auf der abschirmenden Wirkung freier Elektronen auf Punktladungen. Der zufolge erfährt eine Ladung q , die im freien Fall das Potential

$$\varphi(r) = \frac{q}{r}$$

erzeugt, im Metall eine Abschirmung (siehe z.B. /25/

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} \exp(-\lambda r)$$

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{(3n_0/\pi)^{1/3}}{a_0}}$$

a_0 - Bohrscher Radius

n_0 - Anzahl der Leitungselektronen pro Einheitszelle

unter dem Einfluß freier Elektronen. Das Potential durch die abgeschirmten Punktladungen für die 4f-Schale hätte dann die Form

$$V(\underline{r}) = \sum_{j=1}^k q_j \cdot \frac{\exp(-\lambda |\underline{R}_j - \underline{r}|)}{|\underline{R}_j - \underline{r}|}$$

Also gilt

$$|V(\underline{r})| < \left| \sum_{j=1}^k q_j / (|\underline{R}_j - \underline{r}|) \right| = |V(\underline{r})|$$

für Nachbarladungen, die alle denselben Wert haben $q_j = q \quad j=1, \dots, k$.
Gemäß dieses Modells erwartet man daher eine Abnahme der CF-Aufspaltung
beim Übergang vom Isolator zum Metall.

Zu einem ganz konträren Ergebnis kamen 1969 Das & Ray /26/. Sie
argumentierten mit Hilfe der APW-Methode folgendermaßen (Abb.11):

Bei dieser Methode werden innerhalb der "muffin-tin" - Sphäre Ω_{APW}
Atomwellenfunktionen benutzt, im restlichen Raum $\Omega_{WS} - \Omega_{APW}$
(Ω_{WS} - Volumen der Wigner-Seitz-Zelle) ebene Wellen.

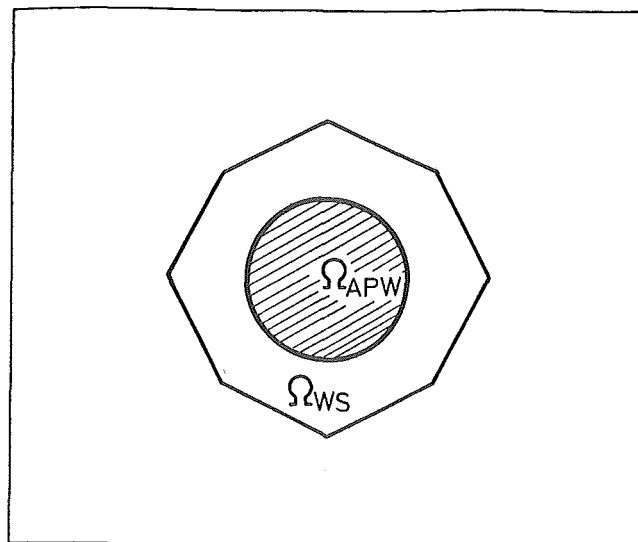


Abb.11 : Aufteilung des Raumes um den Ort einer Punktladung bei der APW-Methode, am Beispiel eines 2-dimensionalen Gitters

Die Ladung der Leitungselektronen innerhalb von Ω_{APW} ist

$$Q_{APW} = \int_{APW} \rho(\underline{r}) \cdot d^3 \underline{r} = : Z_{ef}$$

Z - gesamte Anzahl der Leitungselektronen in der
Wigner-Seitz-Zelle = $-Z_{PC}$ (Punktladung des Ions, das
diese Leitungselektronen erzeugt)

f - Bruchteil der Leitungselektronen in Ω_{APW}

Für die Ladungsdichte außerhalb von Ω_{APW} gilt

$$-d(\Omega_{WS} - \Omega_{APW}) - Zef = -Ze$$

also

$$d = -Ze(1-f)/(\Omega_{WS} - \Omega_{APW})$$

Diese isotrope, konstante Dichte der Leitungselektronen kann natürlich keine nichtsphärischen CF-Anteile erzeugen. Subtrahiert man diese konstante Ladungsdichte von der Ladungsdichte der gesamten Wigner-Seitz-Zelle, so erhält man ^{außerhalb} von Ω_{APW} die Ladungsdichte Null und innerhalb eine Nettoladungsdichte, die das CF erzeugt. Diese Nettoladung $Z'e$ kann man schreiben als

$$\begin{aligned} Z'e &= -Z_{PC}e - Zef - \Omega_{APW}d \\ &= Ze(1-f) + Ze(1-f) \Omega_{APW}/(\Omega_{WS} - \Omega_{APW}) \\ &= Ze(1-f) \Omega_{WS}/(\Omega_{WS} - \Omega_{APW}) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Dabei ist $\Omega_{WS}/(\Omega_{WS} - \Omega_{APW})$ eine reine Strukturkonstante und hat für die SE-Metalle den Wert von etwa 3.6. Aus (3.25) folgt für $f < \Omega_{APW}/\Omega_{WS} \approx 0.72$ (SE-Metalle)

$$Z' > Z$$

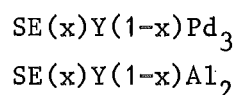
also

$$Z' = (1 + \delta)Z \quad \delta > 0 \quad \delta - \text{Antishieldingkonstante}$$

Man erhält also einen Antishieldingeffekt, falls sich weniger als 72% aller Leitungselektronen innerhalb von Ω_{APW} befinden. Auf diese Weise berechneten Das & Ray /26,27/ für die Metalle Tm, Ce, Dy und Tb Antishieldingkonstanten im Bereich

$$\delta \approx 0.4 \text{ (Tm, Dy)} - 1.6 \text{ (Ce)}$$

Betrachten wir die zu messenden Substanzen



unter dem Aspekt der Leitungselektronen etwas genauer.

Die Abmessungen der verschiedenen äußeren Schalen der SE-Ionen lassen sich im groben abschätzen zu /28/

4f	-----	1 Å
5d	-----	6 Å
6s	-----	8 Å

Die Abstände zu den nächsten Y (SE) - Nachbarn sind

$$\begin{aligned} \text{SEPd}_3 &: 3.4 \text{ Å} \\ \text{SEAl}_2 &: 4.1 \text{ Å} \end{aligned}$$

Abb.4 zeigt, daß im Überlappungsbereich der 4f-Zustände ($\approx 1.7 - 2 \text{ Å}$) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit für diese Elektronen nur noch etwa 1% des maximalen Wertes beträgt. Der 4f-Überlapp ist also vernachlässigbar klein. Hingegen werden die 5d und 6s Elektronen sehr stark überlappen und deswegen wesentlich zum Leitungsband beitragen. Selbstkonsistente APW-Rechnungen /28/ zeigen daher z.B., daß 60 - 70 % der Leitungselektronen in Metallen im Raum um die SE-Plätze d-Charakter haben und nur 1% f-Charakter.

Für kubische Systeme lassen sich noch etwas detailliertere Angaben machen /29,30,31/. Im Kubischen spalten die d- und f-Bänder in folgende Unterbänder auf

$$\begin{aligned} d &\longrightarrow e_g + t_{2g} \\ f &\longrightarrow a_{2u} + t_{1u} + t_{2u} \end{aligned}$$

Aus Symmetriebetrachtungen läßt sich zeigen, daß nur die f-Leitungselektronen zum CFP 6.Ordnung A_6 beitragen, während zu A_4 sowohl die d- als auch die f-Leitungselektronen ihren Anteil beisteuern. Gemäß Absch. 4.1. zerfällt jeder dieser Terme nochmals in einen Austausch-term und den Term direkter Coulomb-WW. Man erhält somit

$$\begin{aligned} &10 \text{ unabhängige Parameter für } A_4 \\ &6 \text{ unabhängige Parameter für } A_6 \end{aligned}$$

Zwar lassen sich gewisse Beziehungen zwischen diesen Parametern finden, z.B. gilt für die SEPd_3 Verbindungen /32/

$$\text{sign} \langle \psi_{e_g} / H_{\text{Coul}} / \psi_{4f} \rangle = \text{sign} \langle \psi_{t_{2g}} / H_{\text{Coul}} / \psi_{4f} \rangle$$

$$\text{sign} \langle \psi_{e_g} / H_{\text{Ex}} / \psi_{4f} \rangle = \text{sign} \langle \psi_{t_{2g}} / H_{\text{Ex}} / \psi_{4f} \rangle$$

Es lassen sich dadurch einige Parameter in ihrer Stärke vergleichen und abschätzen. Es ist aber wegen der verbleibenden Vielzahl der Parameter unmöglich, aus experimentellen Werten jeden einzelnen dieser Parameter zu bestimmen. Und selbst der umgekehrte Weg (Schmitt /29,30/ berechnete für einige wenige Substanzen mit der APW-Methode jeden einzelnen dieser 16 Parameter) führt zu keinem befriedigenden Erfolg.

Es soll nun versucht werden, wenigstens eine minimale, qualitative Aussage über den Einfluß der Leitungselektronen zu machen. /29,30/ gibt einen allgemeinen Ausdruck für die CFP durch die Ladungsverteilung der Leitungselektronen an und zwar

$$\begin{aligned} A_{1,\text{Coul}} &= \frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} \sum_{\lambda, \Gamma} F_{\lambda\lambda}^1 a_{\lambda, \Gamma} n_{\lambda, \Gamma / \underline{k}}^* \\ A_{1,\text{Ex}} &= \frac{1}{\langle r^{-1} \rangle} \sum_{\lambda, \Gamma} \sum_n J_{\lambda, \Gamma}^{1,n} G_{\lambda\lambda}^n \end{aligned} \quad (3.26)$$

mit

$J_{\lambda, \Gamma}^{1,n}$, $a_{\lambda, \Gamma} \in \mathbb{R}$ in /30/ tabellierte Konstanten
 $n_{\lambda, \Gamma / \underline{k}}^*$ - Anzahl der Leitungselektronen mit Drehimpuls λ
 und Symmetrietyp Γ innerhalb der APW-Sphäre
 auf dem Stern von \underline{k}

$$F_{\lambda\lambda}^1 = \int_0^{R_{\text{SE}}} r^2 \cdot dr \cdot r'^2 \cdot dr' (r_{<}^1 / r_{>}^{1+1}) R_{\lambda}^2(r) \cdot R_{4f}^2(r')$$

direktes Slaterintegral

$$G_{\lambda\lambda}^n = \int_0^{R_{\text{SE}}} r^2 \cdot dr \cdot r'^2 \cdot dr' (r_{<}^1 / r_{>}^{1+1}) R_{\lambda}(r) R_{\lambda}(r') R_{4f}(r) R_{4f}(r')$$

Austausch-Slaterintegral

$r_{>} = \max(r, r')$
 $r_{<} = \min(r, r')$
 R_{λ} - Radialteil der Leitungswellenfunktion mit
 Drehimpuls
 R_{4f} - Radialteil der 4f-Wellenfunktionen

Zur Veranschaulichung von $R_{\lambda}(r)$ sind in Abb.12 für den kubischen Fall die radialen Ladungsdichten $4\pi \rho(r) r^2$ ($\rho(r) \sim R^2(r)/r^2$) für d-Leitungselektronen in den beiden verschiedenen Symmetriezuständen

$d_{t_{2g}}$ und d_{e_g} für DyCu aufgetragen. Ebenso ist die von Moon & Köhler /7/ gemessene radiale Gd^{3+} -Ladungsverteilung eingetragen.

Legiert man nun SE-Ionen sukzessiv in die vorgegebene Wirtsmatrix ein, so kann man in 0.Näherung für alle SE-Ionen mittlere konstante $R(r)$ und $R_{4f}(r)$ annehmen. D.h. die Slaterintegrale haben konstante Werte

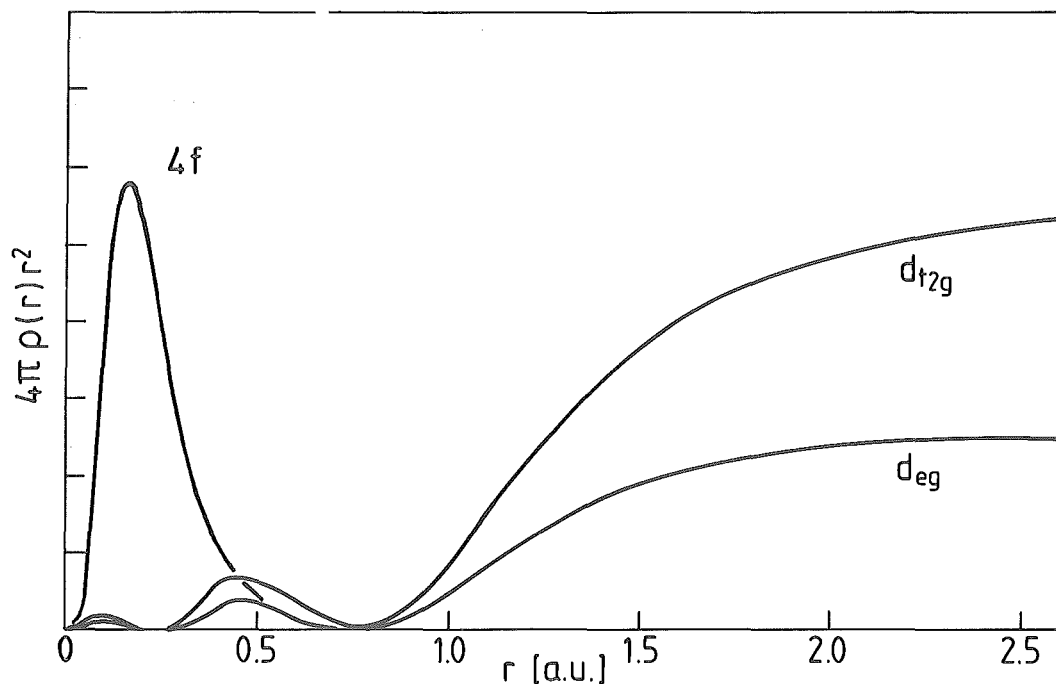


Abb.12 : Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 4f-Elektronen und $d_{t_{2g}}$ und d_{e_g} Leitungselektronen in DyCu

und führen mit (3.26) zu einem konstanten CFP-Anteil $A_{1,CE}^0$ der Leitungselektronen. In einer weiteren Näherung wird man eine leichte Änderung von $R_\lambda(r)$ erwarten. $R_{4f}(r)$ ändert sich ebenfalls in bekannter Weise. Man erwartet sich stetig und langsam ändernde Slaterintegrale in Abhängigkeit der hineinlegierten SE-Ionen. Diese Änderungen produzieren Änderungen der CFP $A_{1,CE}(SE)$. Man erhält also

$$A_{1,CE} = A_{1,CE}^0 + A_{1,CE}(SE) \quad (3.27)$$

In Absch. 8.1. soll untersucht werden, ob dieser generelle Effekt wirklich beobachtbar ist.

3.4.3. Kristallfeld-Shielding und sonstige Effekte

Bei den ersten Messungen von Multipolmomenten der Atomkerne erkannte man rasch, daß es gar nicht die eigentlichen Kernmultipolmomente waren, die man maß, sondern die von den Kernmultipolen in die innersten Atomschalen induzierten Momente. Aber, so war die Frage, sollte man solch einen Induktionseffekt nicht genauso von den CF-Multipolen in die äußeren Atomschalen erwarten? Und sind es nicht erst diese Multipole, die die 4f-Schale "sieht"?

Es war Sternheimer, der sich nicht nur als erster mit den induzierten Kernmultipolmomenten, sondern auch mit den induzierten CF-Effekten beschäftigte. Um die Fragestellung weiter zu verdeutlichen, betrachte man Abb.13.

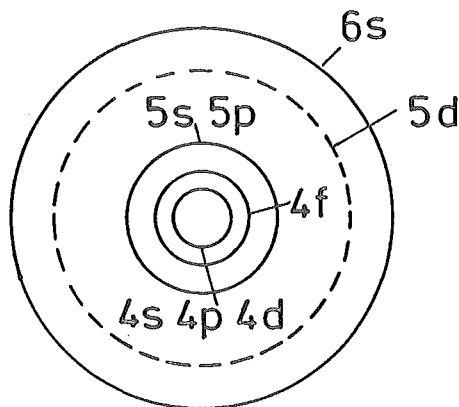


Abb.13 : Mittlere Schalenradien eines SE-Atoms

Sehr weit außen befinden sich die 5d- und 6s-Schale. Wegen der starken Überlappung mit benachbarten Wellenfunktionen besitzen sie Leitungs-elektronencharakter und entsprechend berechnet man ihre Effekte auf das CF. Innerhalb des stärker lokalisierten Xe-Cores (4d-, 5s-, 5p-Schalen) befindet sich die 4f-Schale. Weiter im Innern liegen die anderen abgeschirmten Edelgasschalen. Durch das CF erwartet man nun vor allen Dingen Änderungen in der 5s- und 5p-Schale. Mit diesen asphärischen Induktionen der ansonsten abgeschlossenen und daher isotropen Schalen wechselwirkt natürlich die 4f-Schale. Sie "sieht" ein indirektes CF. Um diese Effekte rechnerisch zu erfassen, definiert man einen Shieldingparameter σ -ter

Ordnung σ_1 , der die relative Änderung des äußeren CF-Multipols l-ter Ordnung bzgl. der 4f-Schale beschreibt. Also ist das durch äußere Orbitale geänderte CF-Potential am Ort \underline{r} eines 4f-Elektrons analog zu (3.4)

$$V(r, \Theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (1 - \sigma_1) A_l^m \cdot r^l \cdot Y_l^m(\Theta, \phi)$$

D.h.

$$A_l^m \longrightarrow A_l^m (1 - \sigma_1)$$

Dies gilt natürlich genauso für die CFP kubischer Systeme A_4 und A_6 .

Da die Theorie schon zu Beginn der 60er Jahre voll entwickelt war, war es nur eine Frage der Zeit, bis man durch schnelle Rechner und vor allen Dingen relativistische Hartree-Fock Methoden entsprechend gute Wellenfunktionen berechnen konnte, um dann den Shielding-Effekt (zuerst nur mit direktem Coulombterm, später mit Austauschterm) unter Einschluß möglichst vieler Orbitale zu berechnen.

Mit der Veröffentlichung von Erdös & Kang /33/, die unter Beachtung aller möglichen Einflüsse (selbst der Einfluß tieferliegender Orbitale bis einschließlich der abgeschlossenen Argonschale wurden berücksichtigt, obwohl deren Beitrag, wie die Rechnungen zeigten, praktisch bedeutungslos ist) die Shieldingfaktoren σ_2 , σ_4 und σ_6 für Pr^{3+} und Tm^{3+} berechneten, ist ein vorläufiger Abschluß des Problems erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Es wirkt sich also nur der für den kubischen Fall uninteressante Shieldingfaktor σ_2 tatsächlich beeinflussend auf das CF aus. Die beiden anderen Terme sind praktisch bedeutungslos (3 - 4% Effekt). Wie auch anderswo sollen deswegen auch hier die Shielding-Effekte durch äußere Orbitale für die kubische Symmetrie vernachlässigt werden (Aber nur hier. Für niedrigere Symmetrien wirkt sich der σ_2 - Term relativ stark aus!).

Natürlich existieren noch weitere Effekte, die das CF beeinflussen, z.B. der bereits früher besprochene Einfluß durch temperaturbedingte Symmetrieverzerrungen oder durch Überlapp- und Kovalenzeffekte (siehe z.B. das Angular-Overlap-Model (AOM) von Jørgenson /34,35/). Man

berücksichtigt solche Effekte meist durch die Einführung empirischer Parameter in der Form $(1-\xi)A_1^m$. Nur ist man über ein Stadium pauschaler Betrachtungen noch nicht hinausgekommen.

		Pr^{3+}	Tm^{3+}
σ_2	Coulomb	0.8254	0.6748
	Exch	-0.1412	-0.0981
	Total	0.6842	0.5767
σ_4	Coulomb	0.3075	0.2719
	Exch	-0.2779	-0.2265
	Total	0.0296	0.0454
σ_6	Coulomb	0.0428	0.0448
	Exch	-0.0806	-0.0794
	Total	-0.0378	-0.0407

Tabelle 3 : Shieldingfaktoren für Pr^{3+} und Tm^{3+}
nach Erdös & Kang /33/

Soweit diese Einflüsse bekannt sind, sind sie meist gering und werden daher kaum erwähnt. Zum augenblicklichen Zeitpunkt der CF-Theorie müssen also diese Effekte leider übergangen werden.

4. SE-Ionen in Metallen

4.1. Wechselwirkungen in Metallen

Die in Absch. 3. beschriebenen elektrischen WW zwischen den 4f-Elektronen und benachbarten Ladungen wird sich für die in dieser Arbeit gemessenen Substanzen als dominant erweisen. Sie ist aber bei weitem nicht die einzige WW mit den 4f-Elektronen. In Metallen treten besonders die WW mit bzw. über die Leitungselektronen in Erscheinung. Der folgende kurze Überblick über weitere mögliche WW soll als eine Grundlage für die späteren Diskussionen über die tatsächliche Existenz solcher zusätzlichen WW in den untersuchten Legierungen verstanden werden.

Eine erste grobe Klassifizierung der WW in Metallen ist möglich, wenn man nach den WW-Partnern und den WW-Vermittlern unterscheidet, also

1. 4f - 4f
2. 4f - Phononen
3. 4f - Phononen - 4f
4. 4f - Nachbaratome - 4f
5. 4f - Leitungselektronen
6. 4f - Leitungselektronen - 4f

Die Punkte 1., 2. und 5. bilden die direkten WW, während alle anderen, indirekte WW darstellen. Die ersten vier Punkte sind nicht nur für Metalle spezifisch, sondern sie können auch in Isolatoren auftreten.

Zur Gruppe der 4f-4f WW, den direkten WW zwischen den einzelnen magn. Ionen, gehören die

- magn. Dipol-Dipol WW
- elektr. Quadrupol-Quadrupol WW.
- direkte Austausch WW

4f-Ionen besitzen stark lokalisierte 4f-Schalen (Absch. 2.). Man geht daher meistens davon aus, daß diese Effekte wegen des geringen Überlapps der 4f-Ladungsverteilungen im Verhältnis zu den indirekten WW über die Leitungselektronen in Verbindungen mit SE-Ionen zu vernachlässigen sind. Dies gilt besonders wegen der relativ kleinen Konzentration der SE-Ionen

der hier gemessenen Legierungen. Daß sie im vollen Compound aber unter Umständen nicht vernachlässigbar sind, zeigten Levy et al /36/. Sie fanden für TmZn und TmCd starke Quarupol-Quadrupol WW. Diese Verbindungen besitzen daher einen elektrischen Phasenübergang T_Q , der bei höheren Temperaturen liegt als der magn. Phasenübergang T_C .

Die 4f-Phononen WW und die 4f-Phononen-4f WW stellen direkte bzw. indirekte Quadrupol-Quadrupol WW dar. Die genaue Stärke dieser WW ist nicht bekannt.

Ein Analogon zur indirekten Austausch WW (Punkt 6.) in Metallen ist die Superaustausch WW in Isolatoren (Punkt 4.). Die WW-Partner sind z.B. in MnO statt der Leitungselektronen, O^{2-} -Nachbaratome, deren Orientierung und dem daraus folgenden Überlapp mit den 3d-Elektronen zu dieser WW führt.

In Metallen erwartet man natürlich einen besonders starken Einfluß der Leitungselektronen. WW, die auf Leitungselektronen zurückzuführen sind, sollen daher etwas näher untersucht werden.

Die 4f-Leitungselektronen WW stellt sozusagen die Grundwechselwirkung dar, auf die sich dann alle weiteren indirekten WW, die über die Leitungselektronen ablaufen, zurückführen lassen. So entwickelt sich z.B. aus dem isotropen Anteil dieser WW die RKKY-WW. Gewöhnlich greift man auf die selbstkonsistenten Hartree-Fock Gleichungen zurück, um den Einfluß der Leitungselektronen zu berücksichtigen. Es treten dort zwei Terme auf, die diesen Einfluß beschreiben

$$H_{\text{Coul}} = \int |\psi_{4f}(\underline{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} |\phi_{\text{CE}}(\underline{r}_2)|^2 d^3 \underline{r}_1 d^3 \underline{r}_2 \quad (4.1)$$

Direkte Coulomb WW

$$H_{\text{Ex}} = - \int \psi_{4f}^*(\underline{r}_1) \phi_{\text{CE}}^*(\underline{r}_2) \frac{e^2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \psi_{4f}(\underline{r}_2) \phi_{\text{CE}}(\underline{r}_1) d^3 \underline{r}_1 d^3 \underline{r}_2 \quad (4.2)$$

Austauschterm

(4.1) ist der Ausdruck für die klass. Coulombabstoßung ($H_{\text{Coul}} > 0$).

(4.2) ist eine Folge der Ununterscheidbarkeit von Elektronen ($H_{\text{Ex}} < 0$!)

Die Ausdrücke in den Integralen bedeuten

ψ_{4f} - Wellenfunktionen der 4f-Elektronen
 ϕ_{CE} - Wellenfunktionen der Leitungselektronen

Im Limes kleiner WW-Radien, d.h. in diesem Fall, falls $r_{4f} \ll$ Ausdehnung der Leitungselektronen, läßt sich (4.2) umformen zu

$$H_{Ex} = -2 \cdot J_{ex} \cdot \underline{s}_{4f} \cdot \underline{s} = -2 \cdot J_{ex} \cdot (g-1) J_{4f} \cdot \underline{s} \quad (4.3)$$

mit

g - Landefaktor

$$\underline{s} = \underline{s}_{CE}$$

(4.3) stellt die bekannte ISORTOPE AUSTAUSCHSTREUUNG dar, deren Stärke und Vorzeichen durch die Austauschkonstante bestimmt wird.

(4.1) läßt sich nicht in einer so einfachen Weise reduzieren. Entwickelt man (4.1) aber in der Drehimpulsdarstellung nach den verschiedenen Drehimpulskomponenten L , so lassen sich folgende Teile unterscheiden /37/

- $L=0$: ELASTISCHE SPHÄRISCHE COULOMBSTREUUNG, d.h. WW der Leitungselektronen mit dem isotropen Anteil der 4f-Schale
- $L>0$: INELASTISCHE ASPHÄRISCHE COULOMBSTREUUNG, d.h. Streuung der Leitungselektronen am 2^L -Pol der 4f-Schale, mit Drehimpulsänderung der 4f-Schale

Es ist zu erwarten, daß mit zunehmender Streuordnung L die Stärke der entsprechenden Streuung abnimmt. Man beschränkt sich daher meist auf die niedrigsten inelastischen Anteile.

Die hergeleitete isotrope Austauschstreuung und die inelastische asphärische Coulombstreuung sind die beiden wichtigsten Streuterme, die sich aus der Coulomb-WW ergeben. Die Austauschstreuung ist dabei meist der gewichtigere Term, obwohl es auch CF-Zustände geben könnte, bei denen die asphärische Coulombstreuung dominiert.

Für den wichtigen Fall einer starken Austauschstreuung gilt also (4.3). Da H_{Ex} in diesem Fall abhängig ist von \underline{s}_{CE} , also der Spinorientierung der Leitungselektronen, erhält man wegen der Austauschstreuung eine radiale Nettospindichteverteilung $\rho(r)$ um das "störende" 4f-Atom (Abb.14). Eine analytische Form von $\rho(r)$ erhält man durch 2.Ordnung Störungsrechnung mit dem Störoperator H_{Ex} der zum Ausdruck

$$\rho(r) = -18\pi Z^2 \cdot J_{\text{ex}} \cdot S_{4f} \cdot F(x) / 4 \cdot E_F \quad (4.4)$$

führt, mit

Z - Anzahl der Leitungselektronen pro Einheitszelle

E_F - Fermienergie

$$F(x) = x^{-4} (x \cdot \cos x - \sin x) \quad x = 2k_F r \quad (4.5)$$

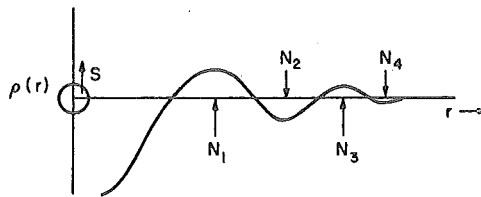


Abb.14 : Spindichte $\rho(r)$ in Abhängigkeit von der Entfernung des magn. Ion für $J_{\text{ex}} < 0$

Die Austauschstreuung führt zu einer gedämpften, oszillierenden Spindichte, die proportional zu x^{-3} abklingt. Ein zweites magn. Ion an den Plätzen (siehe Abb.14)

N_1, N_3, \dots erfährt eine negative Kopplung ($\uparrow\downarrow$),
an N_2, N_4, \dots eine positive Kopplung ($\uparrow\uparrow$),

falls $J_{\text{ex}} < 0$ ist. Das Ergebnis ist eine effektive, indirekte Kopplung benachbarter magn. 4f-Ionen über die Leitungselektronen (RKKY-WW /38,39,40/).

De Gennes leitete aus diesem indirekten Kopplungsmechanismus einen Ausdruck für die Curie-Weiss-Temperatur her

$$\Theta = -12\pi Z \cdot J_{\text{ex}}^2 \cdot (g-1)^2 J(J+1) \sum_i F(2k_F r_i) / 4k_B E_F \quad (4.6)$$

Für die Molekularfeldapproximation gilt

$$\begin{aligned} T_C &= \Theta \\ T_N &= -k \Theta \quad 0 < k < 1 \end{aligned} \quad (4.7)$$

also in beiden Fällen T_C, T_N

Um später in Absch.6.1. die Ordnungstemperaturen T_c und T_N für verdünnte metallische Systeme abschätzen zu können ist es wichtig, die Abhängigkeit von Θ von der 4f-Konzentration c zu kennen. Man beachte, daß die Konzentration c zwar die Gitterkonstante a_0 beeinflusst ($a_0 \sim c$) und daher k_F und r_i einzeln von c abhängen, das Produkt $k_F \cdot r_i$ aber in 1.Näherung unabhängig von c ist. Denn für freie Elektronen gilt

$$k_F^3 = 3\pi^2 n$$

$$n = \text{Elektronendichte (} N/V, V \sim a_0^3 \text{)}$$

also

$$\left. \begin{array}{l} k_F \sim 1/a_0 \\ r_i \sim a_0 \end{array} \right\} \longrightarrow k_F \cdot r_i = \text{const}$$

D.h. die Summe in (4.6) erstreckt sich über einen von c unabhängigen Term. Da nun jede diamagnetische Verdünnung eine Leerstelle in der Summation von (4.6) bedeutet, folgt aus der Summation über alle Nachbarn direkt eine lineare Abhängigkeit der Curie-Weiss-Temperatur Θ von c . Mit (4.7) folgt somit

$$T_c, T_N \sim c$$

bzw.

$$\begin{aligned} T_c &= T_c^0 \cdot c \\ T_N &= T_N^0 \cdot c \end{aligned} \quad (4.8)$$

T_c^0 und T_N^0 sind die ferro- bzw. antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen der vollen Compounds. (4.8) ist so zu verstehen, daß die mittlere Ordnungsenergie proportional zu c sein muß. Bei kleinerer Konzentration ($c < 0.1$) entsteht eine räumlich statistische Verteilung der magnetischen Momente (Spingläser), der eine räumlich statistische Verteilung der Molekularfelder entspricht. (4.8) stellt also eine obere Grenze für diese Ordnungstemperaturen dar, die normalerweise noch unterschritten wird (Abb.15, entnommen aus /42/).

Abschließend soll ein Vergleich der verschiedenen Ordnungstemperaturen zeigen, wie sich die direkten WW und die indirekten WW über die Leitungselektronen zueinander verhalten.

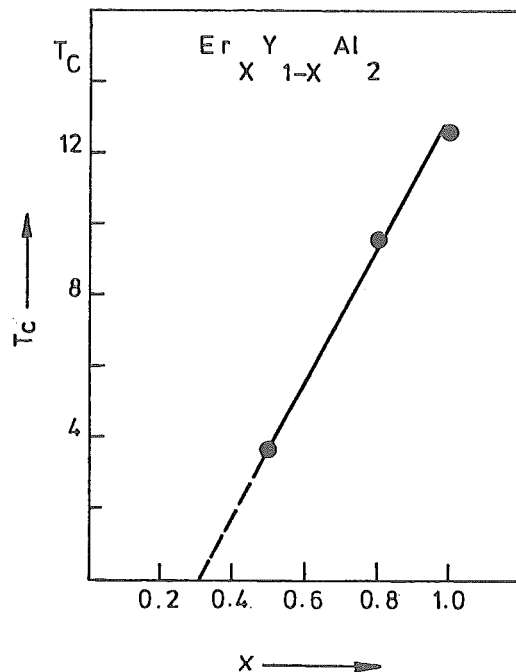


Abb.15 : Ferromagnetische Curie-Temperaturen als Funktion des Erbiumgehalts x

Nimmt man an, der Radius der 4f-Schale sei ca. 10 mal kleiner als der interatomare Abstand, so folgt /43/, daß die magn. Ordnungstemperatur T_C bei ca. 0.1 - 1K läge, wenn nur die magn. Dipol-Dipol-WW und die direkte Austausch-WW verantwortlich wären. Diese Verhältnisse liegen z.B. in Isolatoren vor. In Metallen erstreckt sich T_C aber bis 100K. Dies spricht eindeutig für eine dominierende RKKY-WW in Metallen.

In den Fällen (Absch.4.3.), in denen in Metallen T_C aber tatsächlich bei 1K liegen, dürfen die direkten WW nicht mehr vernachlässigt werden.

4.2. Wechselwirkungen und Linienbreiten

Während statische WW, wie z.B. die CF-WW, eine feste Aufspaltung der Elektronenzustände vorgeben, bewirken dynamische, d.h. zeitabhängige WW, verschiedene Linienbreiten dieser Zustände. Zu jenen zählen neben den symmetrierhaltenden Prozessen vor allen Dingen solche WW, die nicht die volle Punktsymmetrie des Kristalls besitzen, wie z.B. Nullpunktsschwankungen, verschiedene Phononenmoden, angeregte Leitungselektronen, usw. Will man Rückschlüsse ziehen von den beobachteten Linienbreiten auf die WW, die sie hervorrufen, so ist es nötig, das gesamte Temperaturverhalten der Linienbreiten zu kennen. Jede WW bewirkt nämlich in gewissen Temperaturbereichen für sie typische, temperaturabhängige Linienbreiten. Für die Linienbreiten, die sich aus den direkten WW mit den Leitungselektronen und indirekten SE-SE WW über die Leitungselektronen ergeben, sollen die Temperaturabhängigkeiten im folgenden diskutiert werden.

Becker, Fulde und Keller /44/ und Sugawara /45/ berechneten aus den WW des CF mit den Leitungselektronen die Linienbreiten der quasi-elastischen und inelastischen Streuung für folgende CF-Übergänge an einem 2-Niveau CF-System mit den beiden Zuständen Γ_i, Γ_j .

$$\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_j :$$

$$\Gamma_{IN} = 4\pi \cdot (N(0)J_{ex}')^2 \left\{ |m_{\Gamma_i}| |m_{\Gamma_j}| k_B T + m_{\Gamma_i \Gamma_j} \cdot \Delta E \frac{1 + 2\exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)} \right\}$$

$$\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_i :$$

$$\Gamma_{QE} = 4\pi \cdot (N(0)J_{ex}')^2 |m_{\Gamma_i}^2| k_B T$$

$k_B T \ll \Delta E$

(4.9)

mit

$$\Delta E = E_{\Gamma_i} - E_{\Gamma_j}$$

$$m_{\Gamma_i} = \langle \Gamma_i / J_z / \Gamma_j \rangle$$

$$m_{\Gamma_i \Gamma_j} = \left[\langle \Gamma_i / J_- / \Gamma_j \rangle \langle \Gamma_j / J_+ / \Gamma_i \rangle + \langle \Gamma_i / J_+ / \Gamma_j \rangle \langle \Gamma_j / J_- / \Gamma_i \rangle \right] / 2 + m_{\Gamma_i} m_{\Gamma_j}$$

$N(0)$ - Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermikante

$$J_{ex}' = J_{ex}(g-1) \quad (g - \text{Landefaktor})$$

Eine entsprechende Formel gilt auch für CF-Aufspaltungen mit mehr als zwei Niveaus /45/. Der zweite Term von Γ_{IN} in (4.9) erstreckt sich dann über eine Summe der verschiedenen Übergänge. Man erkennt in der Gleichung für die QE-Linienbreite Γ_{QE} nur ein Korringaverhalten, während in Γ_{IN} neben einem korringaähnlichen Teil ein Summand auftritt, der einen Bruch mit Exponentialfaktoren enthält. Der korringaähnliche Teil von Γ_{IN} spiegelt dabei die quasielastischen Übergänge innerhalb Γ_i und Γ_j wider, während der zusätzliche Term Relaxationsprozesse zwischen den beiden Zuständen darstellt.

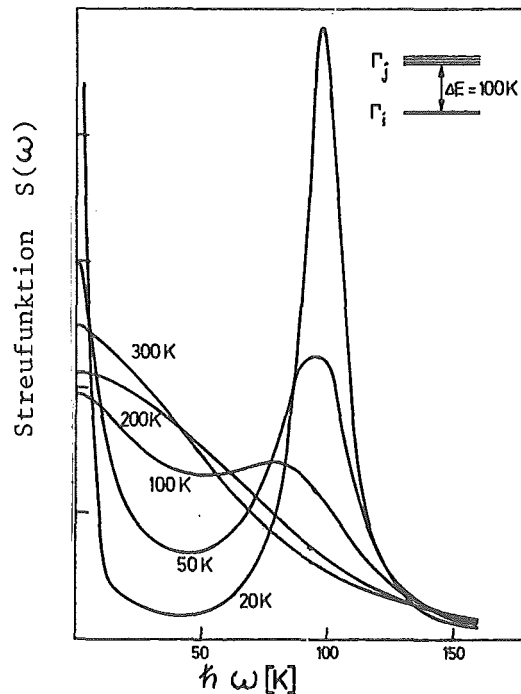


Abb.16 : Linienspektrum eines CF-Systems mit nur zwei Niveaus ($\Delta E = 100 \text{ K}$)

Für die Temperaturen $k_B T \gg \Delta E$ lassen sich nur qualitative Aussagen machen:

Die Anzahl der WW-Prozesse nimmt weiter zu und entsprechend dazu die inelastischen Linienbreiten. Wegen des dadurch entstehenden Überlapps beider CF-Niveaus verringert sich ΔE mit zunehmender Temperatur. Beide Effekte bewirken schließlich, daß die inelastische Linie optisch mit der quasielastischen Linie zu einer einzigen Linie verschmilzt (Abb.16).

Die QE-Linie sollte für

$$\Delta E \ll k_B T < 6 \Delta E \quad (J'_{\text{ex}} N(0) \approx 0.06)$$

ein starkes Abweichen vom linearen Verhalten zeigen, um dann in das bekannte Korringa-Verhalten

$$\Gamma = 4 \pi (N(0) J'_{\text{ex}})^2 \cdot k_B T \quad (4.10)$$

einzmünden.

Das Korringagesetz wird durch folgende Plausibilitätsbetrachtung verständlich:

Es lassen sich nach dem Pauliprinzip nur dann Elektronen unter Energieerhaltung streuen, wenn Energiezustände unterhalb der Fermikante unbesetzt sind. Dies ist für $T=0$ nicht der Fall, d.h. es ist dann $\Gamma=0$. Die Anzahl der unbesetzten Zustände unterhalb der Fermikante nimmt aber proportional zu T zu (Aufweichen der Fermikante). Daraus folgt, daß die Anzahl der zur WW verfügbaren Elektronen proportional zu T ist. Also

$$\Gamma \sim T$$

Aufgrund dieses Mechanismus ist es klar, daß die Größe $N(0) J'_{\text{ex}}$ die Einsatztemperatur für das Hochtemperatur-Korringagesetz festlegt. Wird mit anderen Worten der Parameter $N(0) J'_{\text{ex}}$ größer, so setzt das Korringagesetz (4.10) eher ein und umgekehrt.

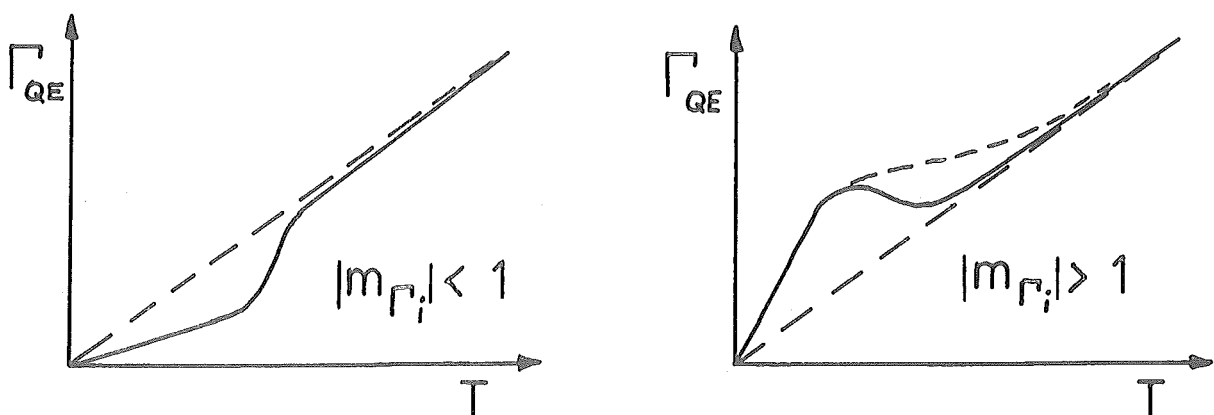


Abb.17 : Qualitativer Verlauf der QE-Linienbreite in der Theorie von Becker, Fulde und Keller (4.9)

Im Übergangsgebiet der QE-Linienbreite von (4.9) zum Korringagesetz (4.10) muß man zwei Möglichkeiten unterscheiden.

1. $|m_{\Gamma_i}| < 1$
2. $|m_{\Gamma_i}| > 1$

Der erste Fall führt zu einem überproportionalen Anstieg der Linienbreite, während der zweite Fall zu einer Verlangsamung, ja eventuell zu einer zeitweiligen Abnahme der Linienbreite führen kann (Abb.17). Dies ist eine wichtige Voraussage dieser Theorie, die sich experimentell überprüfen ließe. Weiterhin folgt aus (4.9) für $T=0$

$$\begin{aligned} \Gamma_{QE} &= 0 \\ \Gamma_{IN} &= 4 \pi (N(0)J_{ex}')^2 m_{\Gamma_i} \Gamma_j \Delta E \end{aligned}$$

und

$$\left. \frac{d\Gamma_{IN}}{dT} \right|_{T=0} = 4 \pi (N(0)J_{ex}')^2 |m_{\Gamma_i}| |m_{\Gamma_j}| k_B > 0$$

Damit ergibt sich das in Abb.18 skizzierte Verhalten für die inelastische Linienbreite.

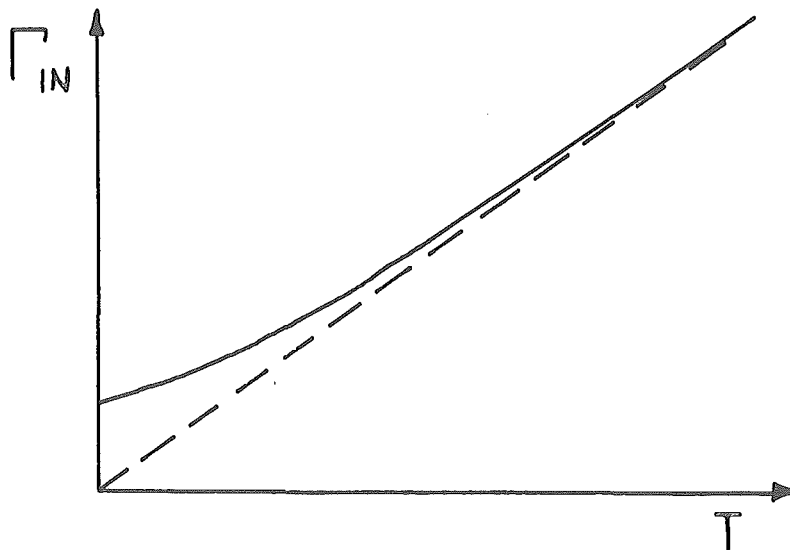


Abb.18 : Qualitativer Verlauf der IN-Linienbreite in der Theorie von Becker, Fulde und Keller (4.9)

D.h. die Existenz der CF-Aufspaltung ΔE bedingt eine endliche, inelastische Linienbreite für $T=0$.

Zusammenfassend läßt sich also über die Linienbreiten folgendes sagen:

$$\left. \begin{array}{l} T = 0 : \\ \Gamma_{QE} = 0 \\ \Gamma_{IN} \neq 0 \end{array} \right\}$$

Dies ist aber nur der Fall, wenn die WW mit den Leitungselektronen die indirekte Austausch-WW zwischen den magn. Ionen überwiegt.

Sugawara /46/ untersuchte zusätzlich die umgekehrte Möglichkeit, nämlich die einer starken RKKY-WW.

Unter dieser Annahme wird jedes entartete CF-Multiplett in Singulets aufgespalten (Abb.19).

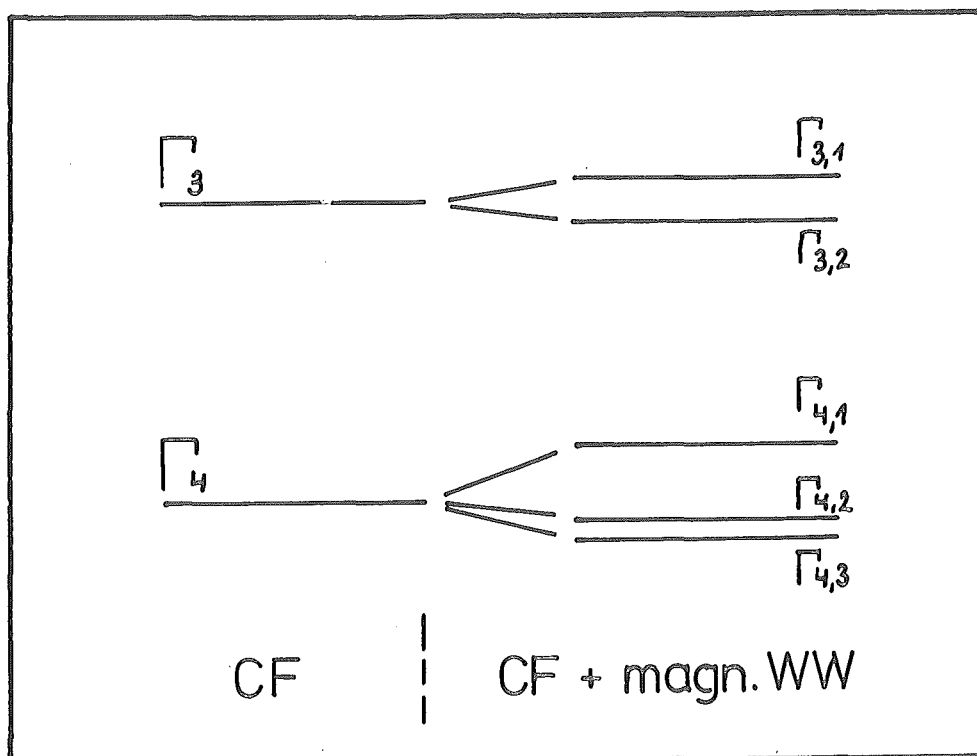


Abb.19 : Aufspaltung der CF-Niveaus unter dem Einfluß einer magnetischen Wechselwirkung

Allgemein

$$\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_{i,n} \quad n = 1, \dots, g(\text{Entartungsgrad})$$

und jeder CF-Übergang zu einem dieser Singulettts hat eine eigene spezifische Linienbreite (Gaußverteilung). Den Verlauf dieser Linienbreiten in Abhängigkeit von der normierten Temperatur zeigt Abb.20 .

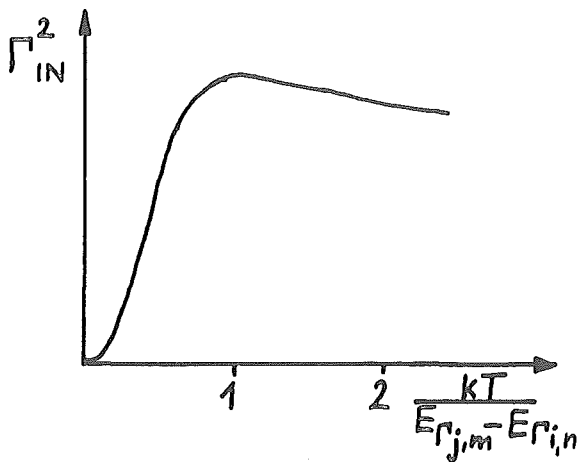


Abb.20: Charakteristischer Temperaturverlauf der Übergänge

$$\Gamma_{i,n} \longrightarrow \Gamma_{j,m}$$

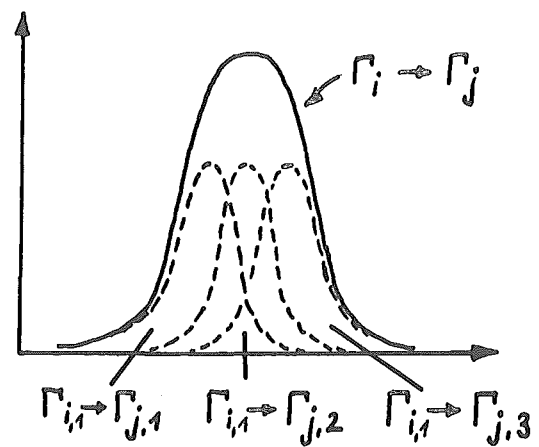


Abb.21: Linienbreite der CF-Linie

$\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_j$ durch eine Überlagerung der Übergänge $\Gamma_{i,n} \longrightarrow \Gamma_{j,m}$

Für einen Übergang $\Gamma_{i,m} \longrightarrow \Gamma_{j,n}$ ist also

$$\begin{aligned} \Gamma_{IN} &= 0 & \text{für } T &= 0 \\ \Gamma_{IN} &\approx \text{const} & \text{für } k_B T > E_{\Gamma_{j,m}} - E_{\Gamma_{i,n}} \end{aligned}$$

Es erhält also jeder CF-Übergang $\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_j$ seine eigene spezifische Linienbreite, denn

1. Jeder Übergang $\Gamma_{i,n} \longrightarrow \Gamma_{j,m}$ besitzt seine eigene Linienbreite gemäß Abb.20.
2. $\Gamma_i \longrightarrow \Gamma_j$ ist eine Faltung der einzelnen Übergänge $\Gamma_{i,n} \longrightarrow \Gamma_{j,m}$ (Abb.21).

Die gesuchte Linienbreite für den Übergang $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$ zeigt also folgendes Temperaturverhalten:

Für Temperaturen, die von der Größenordnung der CF-Aufspaltung oder größer sind, ergibt sich eine relativ große Linienbreite durch die Superposition mehrerer Satellitenlinien (Abb.21). Für abnehmende Temperaturen verringert sich die Linienbreite der Satellitenlinien gemäß Abb.20, so daß der Übergang $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$ nach und nach in die einzelnen Satellitenübergänge $\Gamma_{i,n} \rightarrow \Gamma_{j,m}$ übergeht. Durch ein ungenügendes Auflösungsvermögen des benutzten Spektrometers wird dann aber eine inelastische Restlinienbreite vorgetäuscht. Analoges gilt für die quasielastische Linienbreite Γ_{QE} .

4.3. SEPd₃ (YPd₃)

Die bisherigen Erläuterungen machten deutlich, daß man in metallischen Systemen neben der gesuchten CF-WW auch eine unerwünscht starke Austausch-WW erwarten muß. In diesem Kapitel soll nun eine Gruppe von Verbindungen vorgestellt werden, die diese Austausch-WW in bisher einmaligem Ausmaß unterdrückt.

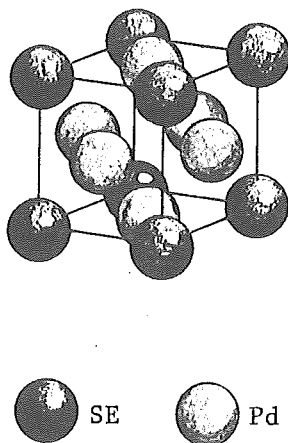


Abb.22 : Gitterstruktur von SEPd₃ (YPd₃)

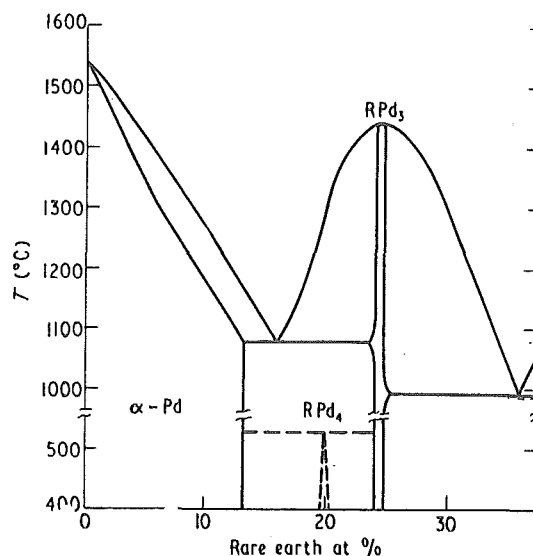


Abb.23 : Phasendiagramm für die SE(Y) - Pd Legierungsreihe

Abb.22 und Abb.23 zeigen die Gitterstruktur für $\text{SEPd}_3(\text{YPd}_3)$ (Cu_3Au -Struktur) und das Phasendiagramm für die SE(Y)-Pd Legierungsreihe. (Da Sc, Y, La und Lu chemisch zu den Seltenen Erden gezählt werden, gelten alle folgenden Aussagen über nichtmagnetische Eigenschaften analog auch für die YPd_3 -Verbindungen und umgekehrt.) Die SE-Atome sitzen auf den Ecken einer kubischen Zelle und haben als nächste Nachbarn die Pd-Atome im Abstand von ca. 2.88\AA (Gitterkonstante von YPd_3 : $a_0 = 4.074\text{\AA}$). die Entfernung zu den nächsten SE-Atomen ist gleich der Gitterkonstanten.

Da das Phasendiagramm für YPd_3 einen noch relativ breiten Legierungsbereich aufweist, in dem keine Entmischung auftritt, ist die Herstellung von reinem (einphasigem) SEPd_3 verhältnismäßig leicht.

Abb.24 und Abb.25 [47] machen nun die erwähnten besonderen Eigenschaften deutlich.

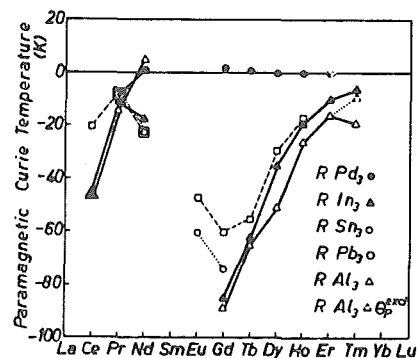
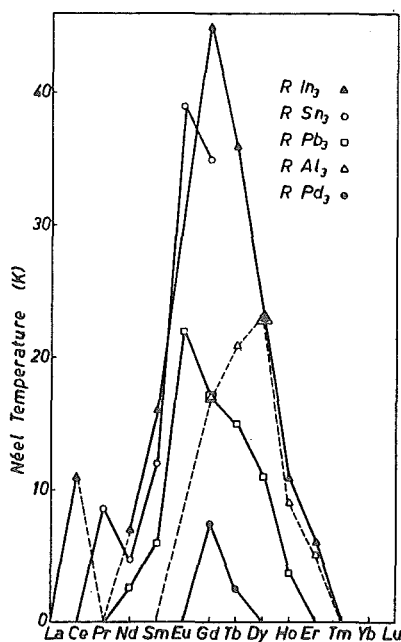


Abb.25: Paramagnetische Curie-Temperaturen für versch. SE-Verbindungen

Abb.24: Neel-Temperaturen für verschiedene SE-Verbindungen

Gegenüber allen anderen Verbindungen zeichnen sie sich durch magnetische Ordnungstemperaturen T_N aus, die alle unterhalb von 7.3K (T_N von GdPd_3) liegen. Die Verbindungen, außer TbPd_3 und GdPd_3 besitzen sogar Ordnungstemperaturen, die unter 1K liegen.

Die indirekten WW über die Leitungselektronen scheinen auf ein Minimum unterdrückt zu sein. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache gibt z.B. Kirchmayr /47/:

Die Pd-Atome versuchen in starkem Maße ihre 4d-Schale zu füllen. Die ihnen fehlenden Elektronen entreißen sie mit großer Wahrscheinlichkeit den umgebenden SE-Atomen. Liefert jedes der SE-Atome ein Elektron an die Pd-Atome, so erreicht jedes Pd-Atom mit dem im Mittel zusätzlichen $1/3$ Elektron eine abgeschlossene d-Schale. Die SE-Atome geben nunmehr je zwei s-Elektronen und die Pd-Atome je $1/3$ s-Elektron ins Leitungsband ab, was zu einer f-s artigen RKKY-WW führt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß genau dieser Prozeß vorliegt, denn einerseits setzen die äußerst geringen magn. Ordnungstemperaturen von ScPd_3 sehr schwache RKKY-WW voraus und andererseits weist das nahezu diamagnetische Verhalten von YPd_3 (Abb.26) auf das Vorhandensein reiner s-Leitungselektronen hin.

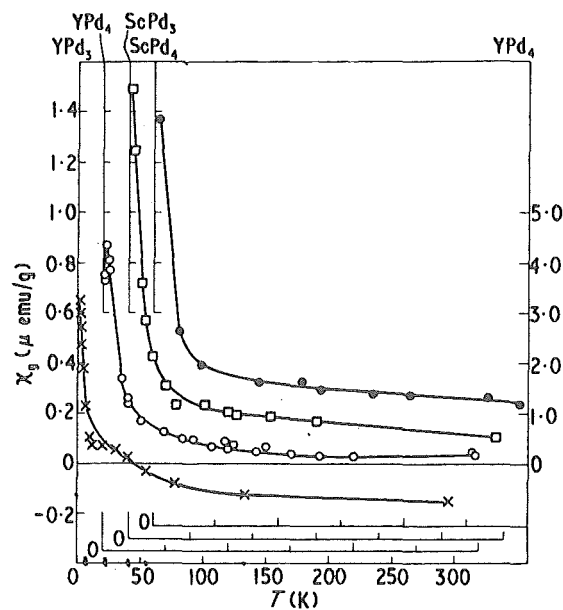


Abb.26 : Grammsuszeptibilität (χ_g) als Funktion der Temperatur für YPd_3 im Vergleich zu anderen Y(Sc)-Pd Verbindungen

Die sehr starke Elektronegativität des Pd entzieht sogar den Eu-Atomen das dritte Valenzelektron. Eu ist in dieser Verbindung daher 3-wertig. Dies ist eine besondere Eigenschaft, da es in Metallen normalerweise

2-wertig ist, entsprechend der Tendenz, die 4f-Schale halb zu füllen, um einen stabileren Zustand zu erreichen.

Die genannten Eigenschaften machen diese Verbindung damit zum fast idealen "CF-only"-System /47/.

4.4. SEAl₂ (YAl₂)

Die Verbindung gehört hinsichtlich der CFP zu den bestuntersuchten Substanzen. Der Grund liegt wahrscheinlich in der leichten Herstellbarkeit sowohl polykristalliner Proben als auch von Einkristallen. Ein weiterer Grund ist die relativ einfache Gitterstruktur (Cu₂Mg - Typ, Abb.27).

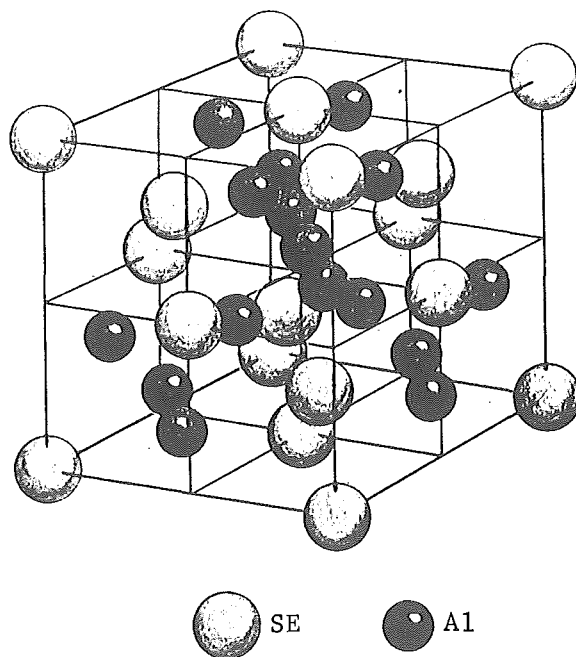


Abb.27 : Gitterstruktur von SEAl₂ (YAl₂)

Sie gehört zur großen Familie der Laves-Phasen. In dieser Struktur sind zwar die nächsten Nachbarn der SE(Y)-Atome die Al-Atome im Abstand von 3.26Å. Die übernächsten Nachbarn, wiederum SE-Atome, sind aber auch nur 3.40Å entfernt. Der interatomare SE-SE Abstand ist für SEAl₂

also kleiner als beim SEPd_3 (4.07\AA). Das begünstigt unter anderem die magn. WW zwischen den SE-Atomen, was wiederum zu höheren magn. Ordnungstemperaturen führt (Abb.28). Im Vergleich der Ordnungstemperaturen der beiden Legierungsreihen beträgt der Unterschied sogar mehr als eine Größenordnung. Eine nochmalige Bestätigung für die Einzigartigkeit der SEPd_3 -Compounds. Einen solch großen Unterschied in der Stärke der magn. WW sollte man natürlich auch in der Linienbreite beobachten können. In Absch.8.2. wird diese Möglichkeit untersucht werden.

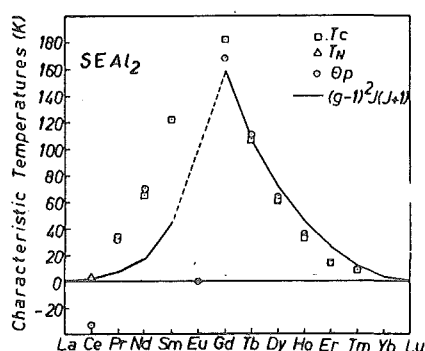


Abb.28: Charakteristische Temperaturen für die SEAl_2 -Verbindungen

Die Legierungen SEAl_2 stellen also nicht gerade die idealen Substanzen dar, an denen CF-WW untersucht werden können. Wegen der eingangs erwähnten Vorteile wurden sie dennoch ausgiebig auf diese WW hin untersucht. Die aufgrund dieser häufigen Verwendung entstandenen Daten machen sie jedoch wiederum zu einer idealen Referenzreihe für die Zielsetzung dieser Arbeit.

5. Neutronenstreuung

5.1. Theoretische Grundlagen

Das Ziel dieses Kapitels soll es NICHT sein, ein streng physikalisch-mathematisches Gerüst aufzubauen, das alle bisher bekannten Eigenschaften der Neutronenstreuung beschreibt. Dieses Vorgehen wäre zu umfangreich und ist auch in der einschlägigen Literatur über dieses Gebiet nachzulesen (Besonders gute Einführungen geben z.B. Binder /48/ bzgl. der allgemeinen Theorie der Neutronenstreuung und Fischer /49/ bzgl. magnetischer Neutronenstreuung.). Diese Arbeit wird durch physikalische Argumentationen versuchen, die Entwicklung derjenigen Gleichungen aufzuzeigen, die sich für die spätere Auswertung der Meßdaten als relevant erweisen werden. Auf diese Weise soll besonders der physikalische Hintergrund der wichtigsten Formeln erläutert werden. Es seien zunächst einmal grundlegende Begriffsbildungen vorangesetzt.

Abb.29 beschreibt den Vorgang der Streuung beliebiger Teilchen an einer Probe P.

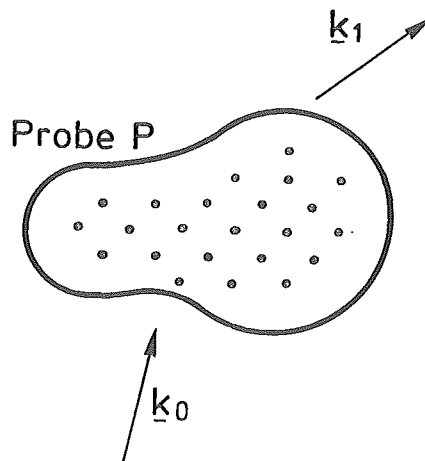


Abb.29 : Allgemeiner Streuvorgang an der Probe P

Ein Teilchenstrom mit dem Eingangsimpuls \underline{k}_0 trifft auf die Probe P. Durch die WW mit den Targets \bullet werden sie i.a. in alle möglichen Raumrichtungen gestreut. Um Informationen über die Probe zu erhalten, greift man sich die Teilchen mit einem bestimmten Ausgangsimpuls \underline{k}_1

heraus und zählt sie. Genauer: Man zählt den Teilchenstrom pro Raumwinkelabschnitt und Energieabschnitt. Die Raumrichtung mißt man natürlich bzgl. \underline{k}_0 . Daher definiert man sich den Streuvektor \underline{Q}

$$\underline{Q} := \underline{k}_0 - \underline{k}_1$$

Für den elastischen Fall $k_0 = k_1 =: k$ gilt

$$Q = 2k \cdot \sin \Theta / 2 \quad \Theta = \angle(\underline{k}_0, \underline{k}_1)$$

Die gemessenen Energien werden i.a. in Energieüberträgen $\hbar\omega = E_0 - E_1$, ($E_0 = E(\underline{k}_0)$) angegeben. Den Teilchstrom pro Raumintervall $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ bezieht man auf die Stromdichte der einfallenden Teilchen und nennt die so erhaltene Funktion den "doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt" $d^2\sigma/(d\Omega d\omega)$, also

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\text{Strom der gestreuten Teilchen im Intervall } [\Omega, \Omega + d\Omega] \text{ und } [\omega, \omega + d\omega]}{\text{Stromdichte der einfallenden Teilchen}} \quad (5.1)$$

Von dieser Funktion trennt man die laborbedingten Einflüsse ab (siehe (5.2)) und erhält dann die experimentelle Streufunktion $S(\underline{Q}, \omega)$. Durch den Vergleich mit der theoretisch abgeleiteten Streufunktion hofft man, gewisse Parameter, die den Zustand der Probe beschreiben, ermitteln zu können. Oft ist man aber nur an der raumabhängigen Sreudichte (Bragg-streuung) $d\sigma/d\Omega$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\omega$$

oder sogar nur an der Größe

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} d\Omega d\omega$$

interessiert. Die letztere bezeichnet man als den totalen Wirkungsquerschnitt. Er beschreibt die wirkende Streufläche eines Streuers bzgl. des betrachteten Streumechanismus. Z.B. ist bei einem unendlich hohen sphärischen Potential (harte Kugel) mit Radius a σ_{tot} gleich

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi a^2 \quad (4x \text{ Querschnitt der Kugel})$$

Betrachten wir die laborbedingten Einflüsse. Die Streufunktion beschreibt per definitionem den Streuvorgang in dessem natürlichen Koordinatensystem, dem Schwerpunktsystem, während sich die Meßwerte (5.1) auf das

Laborsystem beziehen. Bezeichnet man mit J den Teilchenstrom und mit $j = J/A$ (A : Einheitsfläche) die zugehörige Teilchenstromdichte, so gilt für die streuenden Teilchen der Masse m im Laborsystem:

Die Stromdichte der einfallenden Teilchen ist

$$j_0 = \frac{\hbar k_0}{m} / A$$

der Strom der gestreuten Teilchen ist

$$J_1 = \frac{\hbar k_1}{m} (S(\underline{Q}, \omega) / A)$$

Nach Def. (5.1) ist also

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{J_1}{j_0} = \frac{k_1}{k_0} S(\underline{Q}, \omega) \quad (5.2)$$

Der Faktor k_1/k_0 beschreibt den Übergang vom Laborsystem in das Schwerpunktsystem in dem $S(\underline{Q}, \omega)$ berechnet wird.

Die verbleibende Aufgabe ist die Berechnung der Streufunktion $S(\underline{Q}, \omega)$ für das magn. 4f-Ion im Kristallfeld. Dazu nehmen wir an, daß die Spinverteilung der einfallenden Teilchen - die folgenden Betrachtungen gelten nur noch für Neutronen als streuende Teilchen - isotrop sein soll. Im Fall des freien magn. Ions mit dem magn. Moment μ berechneten Halpern & Johnsonⁿ /50/ die Streufunktion als

$$S(\underline{Q}) = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{e}{\hbar \cdot c} \right)^2 \cdot \mu^2 \cdot \gamma^2 \cdot F^2(\underline{Q}) \quad (5.3)$$

mit γ - magn. Moment des Neutrons in Kernmagnetonen

Besitzt das streuende Ion eine verschmierte Verteilung des magn. Momentes, wie das bei Elektronen im Atom mit Spin 1/2 zutrifft (im Gegensatz zur magn. Kernstreuung, bei der die räumliche magn. Ausdehnung vernachlässigbar ist), so entsteht ähnlich wie bei der Röntgenstreuung ein Formfaktor $F(\underline{Q})$, der in diesem Fall die Fouriertransformation der räumlichen Verteilung des magn. Momentes ist. Die Unabhängigkeit der Streuung von der Richtung des Momentes μ drückt sich durch die Betragsquadrate der beiden Momente aus.

Halpern & Johnson dachten bei der Berechnung von $S(\underline{Q})$ in erster Linie an "Spin-only"-Systeme. Hier ist

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 2 \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

also

$$S(\underline{Q}) = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{e}{2m_e c} \right)^2 S(S+1) \cdot F^2(Q) \quad (5.4)$$

(5.3) läßt sich aber auch auf den allgemeineren Fall einer 4f-Schale mit LS-Kopplung anwenden. Hier ist

$$\mu = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

also

$$S(\underline{Q}) = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{e}{2m_e c} \right)^2 g_J^2 \cdot J(J+1) F^2(Q) \quad (5.5)$$

Es existieren aber jetzt je nach Kopplung verschiedene Gesamtdrehimpulse J . Wir müssen daher ein gemitteltes $J(J+1)$ berechnen. Darüber hinaus sollte man daran denken, daß das Magnetmoment γ des Neutrons, das entweder parallel oder antiparallel zum Streuvektor \underline{Q} liegt, nur durch Magnetfelder gedreht werden kann, die senkrecht auf \underline{Q} stehen. Damit sind nur die Anteile von \underline{J} entscheidend, die senkrecht auf \underline{Q} stehen. Es ist also keine Mittelung über \underline{J} sondern über \underline{J}_\perp durchzuführen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit (5.4) und (5.5). Im Falle eines einzigen festen Momentes ist natürlich

$$\langle J_\perp \rangle_{av}^2 = \frac{2}{3} J(J+1) \quad \text{bzw.}$$

$$\langle S_\perp \rangle_{av}^2 = \frac{2}{3} S(S+1)$$

Dadurch erklärt sich in (5.2) der Faktor $2/3$.

Weiterhin sind es Bahndrehimpuls und Spin der 4f-Elektronen, an dem das Moment des Neutrons ankoppelt. Der Formfaktor läßt sich daher nicht mehr aus einer einfachen Fouriertransformation der Ladungsverteilung der 4f-Elektronen berechnen (siehe Anhang A). Je nach Größe von L und S variieren die Formfaktoren innerhalb der Lanthaniden relativ stark. Es können sogar Anomalien wie beim Sm^{3+} auftreten. Hier ist der Formfaktor im Streuvektorintervall $[0, 4.4] \text{ \AA}$ streng monoton steigend!

(5.5) muß also geschrieben werden als

$$S(\underline{Q}) = \left(\frac{e}{2m_e c} \right)^2 g_J^2 \langle J_\perp \rangle_{av}^2 F^2(Q) \quad (5.6)$$

Gehen wir nun über zu einer magn. Legierung mit N wechselwirkenden magn. Ionen. Jedes der N Ionen trägt jetzt zur Streuung bei. Außerdem treten CF-Zustände $|\Gamma_i\rangle$ auf, über die zu mitteln ist. Bezeichnet man mit $|n\rangle$ bzw. $|m\rangle$ jeden einzelnen der insgesamt $2J+1$ CF-Zustände und mit ρ_n bzw. ρ_m deren relative Besetzungszahl, so ist (5.6) äquivalent zu

$$S(Q) = N \cdot \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} g_J \right)^2 F^2(Q) \sum_{n,m} \rho_n |\langle n/J_{\perp} / m \rangle|^2$$

Aus Gründen der Energieerhaltung folgt für die energieabhängige Streufunktion

$$S(Q, \omega) = N \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} g_J \right)^2 F^2(Q) \sum_{n,m} \rho_n |\langle n/J_{\perp} / m \rangle|^2 \delta \left(\omega - \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right)$$

Der gesuchte doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt schreibt sich nun unter Berücksichtigung von (5.2) als

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} &= N \cdot \left(\frac{e^2}{2m_e c^2} g_J \right)^2 \frac{k_1}{k_0} F^2(Q) \times \\ &\sum_{n,m} \rho_n |\langle n/J_{\perp} / m \rangle|^2 \delta \left(\omega - \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Liegen WW mit den 4f-Elektronen vor, wie sie in Absch.4.1. beschrieben worden sind, dann geht die δ -Funktion in (5.7) in eine Funktion mit endlicher Breite, z.B. Lorentz- oder Gaußfunktion, über, deren temperaturabhängige Linienbreite in Absch.4.2. theoretisch bestimmt wurde.

5.2. Praktische Bestimmung von CF-Linien

Neben der Streuung an CF-Zuständen existiert noch weitere Streuung, die aus anderen Streumechanismen herrührt. Bei der Bestimmung der CF-Linien mittels (5.7) muß man daher auch diese mit berücksichtigen.

Es ist von besonderer Bedeutung, daß das Neutron auf zwei Arten mit der Materie wechselwirken kann. Es kann sowohl über Kernkräfte an den Atomkernen, als auch über sein magn. Moment an den lokalen magn. Momenten nicht abgeschlossener Elektronenschalen streuen. Die Streuer in Abb.29

können daher entweder Kerne darstellen oder atomare Magnetisierungsverteilungen. Direkt lassen sich aber die beiden verschiedenen Mechanismen ohne polarisierte Neutronen und ohne äußeres Magnetfeld nicht voneinander trennen. So erhält man für eine magn. geordnete Probe neben den herkömmlichen Braggreflexen auch magn. Braggreflexe. Im inelastischen Spektrum gehen die CF-Linien durch die Zeeman-Aufspaltung in mehrere inelastische Linien über. Besonders störend bei der Messung des magn. Beitrages zum Streugesetz, sind die ebenfalls im inelastischen Spektrum auftretenden phononischen Anteile. Um im paramagnetischen Bereich die Phononen von den CF-Linien zu trennen, existieren grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Existiert neben der magn. Probe eine nichtmagnetische Referenzprobe (bei unserer Legierung YPd_3 und YAl_2), so messe man beide Systeme bei der gleichen Temperatur und bilde deren Differenzspektrum.
2. Existiert keine nichtmagnetische Referenzsubstanz, so muß man sich folgende Eigenschaften zunutze machen:
 - a. $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \begin{cases} F^2(Q) & \text{für CF-Linien} \\ Q^2 & \text{für Phononen} \end{cases}$
 - b. Phononen zeigen Dispersion, CF-Linien nicht.
 - c. Phononen gehorchen der Bose-Statistik, die Besetzung der CF-Zustände der Boltzmann-Statistik. Dadurch erhält man verschiedene Temperaturabhängigkeiten der Linienintensitäten.

Ein Beispiel soll die bisher beschriebenen und noch weitere Eigenschaften inelastischer Neutronenstreuung verdeutlichen.

Abb. 31 zeigt das Energiespektrum für $\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ bei festem Streuwinkel, Abb.30 dasjenige für die Referenzsubstanz YPd_3 . In Abb.32 ist das zu Dy^{3+} gehörige CF-Schema skizziert. Aufgetragen sind die Neutronenzählraten pro 75 min gegen den Energieübertrag der Neutronen und zwar rechts von der elastischen Linie (0 meV) für den Energieverlust der Neutronen (positiv gerechnet) und links davon für den Energiegewinn (negativ). Die Nichtlinearität des Energiemaßstabes ist apparativer Natur und daher ohne weitere Bedeutung. Die elastische Linie (schraffiert) besteht größtenteils aus der für uns uninteressanten, weil inkohärenten Kernstreuung. Durch einen Vergleich von Abb.30 und Abb.31 läßt sich die Linie bei 14 meV eindeutig als Phonon identifizieren. Da die Tempera-

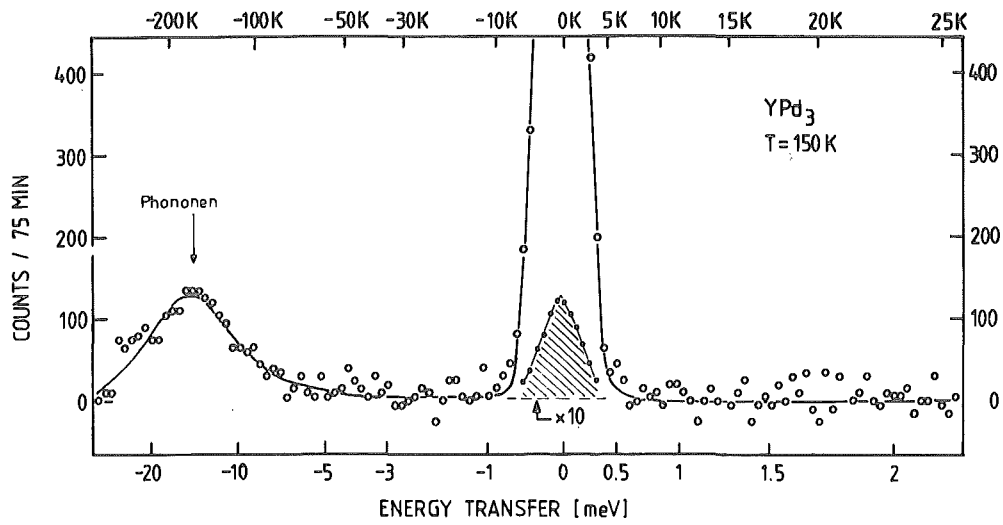


Abb.30 : D7-Spektrum von YPd₃

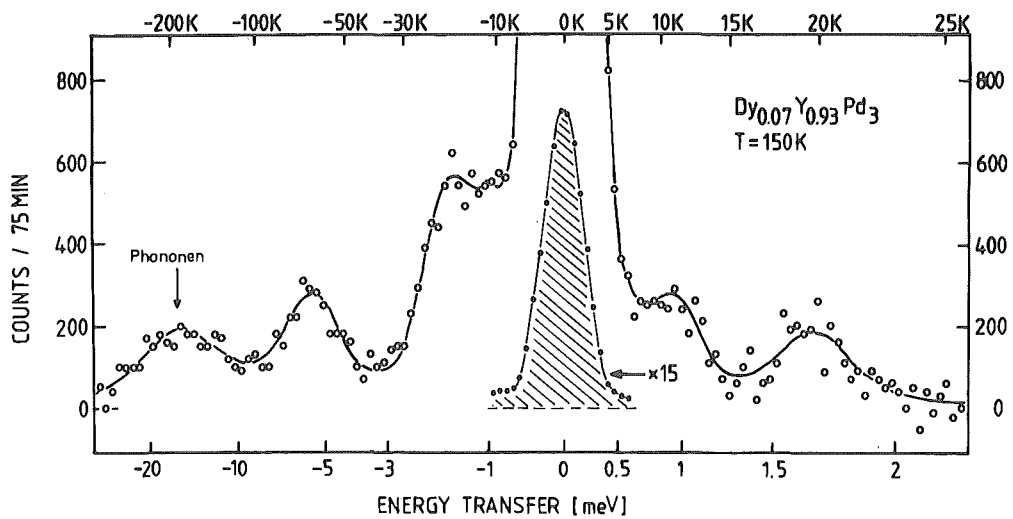


Abb.31 : D7-Spektrum von Dy in YPd₃

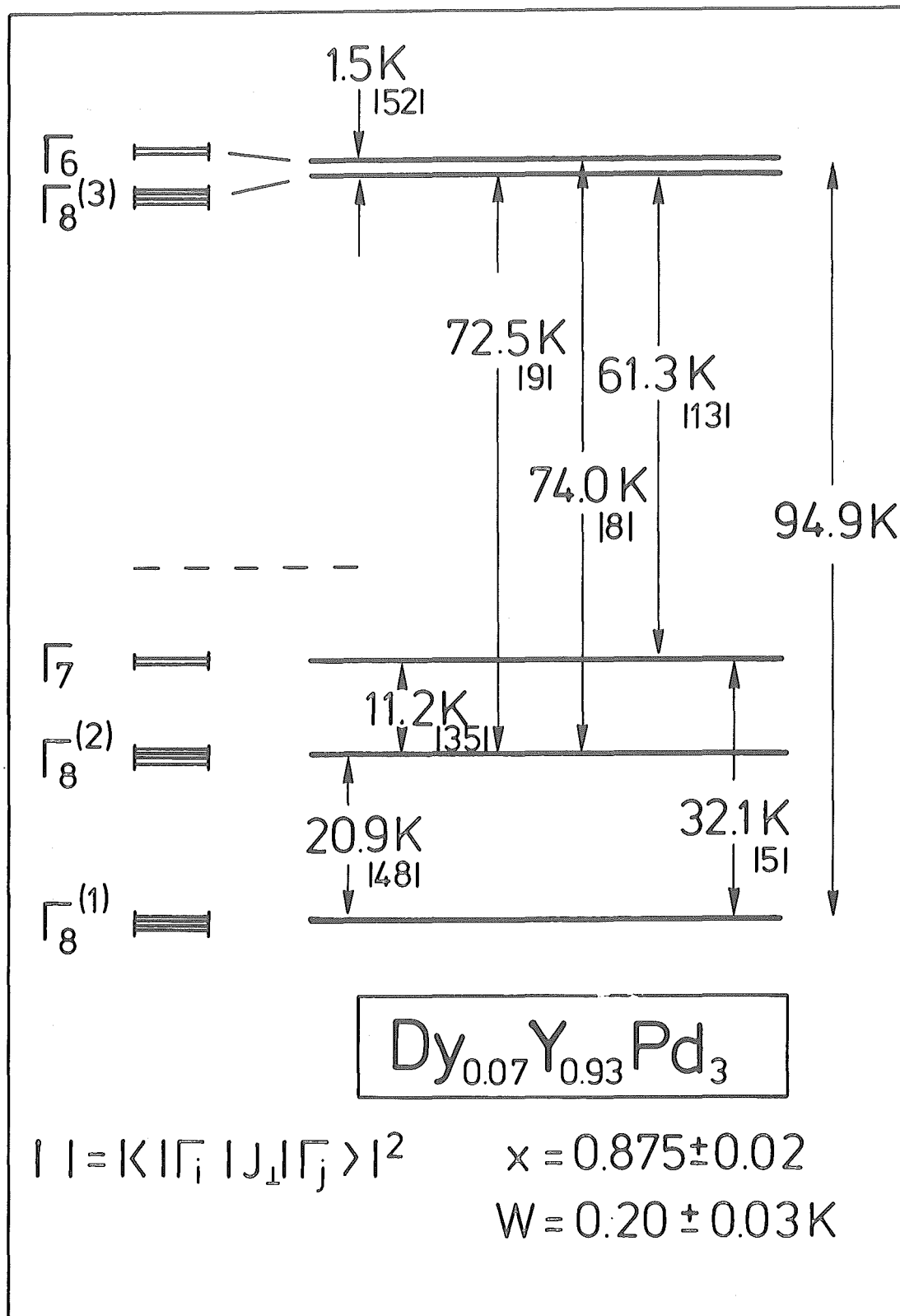


Abb.32 : CF-Schema von Dy in YPd₃

tur weit oberhalb der ~~Ordnung~~temperatur liegt, sind keine Magnonen zu erwarten. Die restlichen Linien sind daher als CF-Übergänge zu interpretieren (Abb.32). Die Linien bei 74K und 61K sind nicht auflösbar und fallen im Meßspektrum zu einer Linie zusammen. Die Linie bei 1.3K ist kleiner als das Auflösungsvermögen des Spektrometers und verschwindet daher in der elastischen Linie, und die 32K-Linie besitzt eine zu geringe Übergangswahrscheinlichkeit, um eine erkennbare Intensität zu liefern. Weitere Einzelheiten, die z.B. die Korrektur und Eichung solcher Spektren betreffen, möge man bei /51/ nachschlagen.

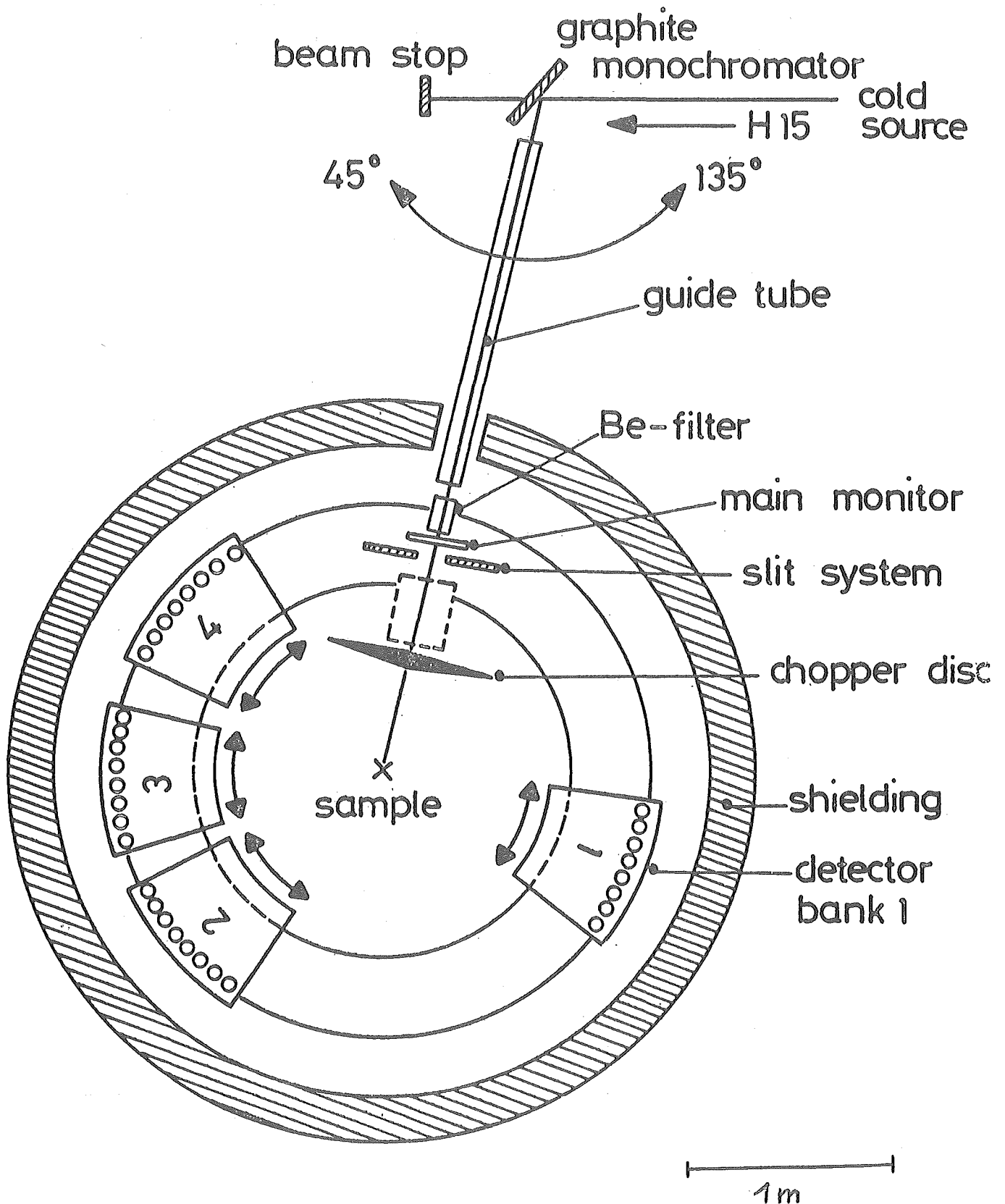
Mit den Ergebnissen der Neutronenstreuung läßt sich die praktische Suche nach den CFP kubischer Systeme in folgender Aufgabenstellung knapp erläutern:

Suche alle inelastischen Linien des Spektrums auf, die sich eindeutig als CF-Übergänge identifizieren lassen. Versuche, eine erste Übereinstimmung mit den Linien zu erhalten, die sich an den verschiedenen Stellen des zugehörigen CF-Schemas (Abb.59-64 im Anhang C) ergeben. Dadurch ist die Zustandssumme \sum_n ^{und} Q_n bekannt. Berechne mit den Tafeln von Birgenau /52/ und Happel /53/ (das sind die oberen bzw. unteren Diagramme in den Abb.59-64) und mit (5.7) die theoretischen Streuintensitäten. Es reicht auch meist, wenn man nur deren Verhältnisse kennt. Vergleiche diese mit den Werten, die sich aus der Messung ergeben. Stimmen sie überein, so sind x und W gefunden. Mit (3.20) und Tabelle 2 erhält man dann die CFP A_4 und A_6 .

5.3. Experimenteller Aufbau von Flugzeitspektrometern

Anders als bei Dreiachsenspektrometern, bei denen bei der Messung sowohl Q als auch E von gleicher Bedeutung sind, werden bei Flugzeitspektrometern vorwiegend Energieabhängigkeiten ausgewertet. In Abb.33 ist der Aufbau des Flugzeitspektrometers D7 aus Grenoble wiedergegeben. Die Meßmethode beruht auf der Messung der Flugzeit, die die Neutronen von der Probe bis zum Detektor benötigen. Da die Flugzeit in einem nichtlinearen Zusammenhang zur Energie der Neutronen steht,

General layout of the instrument D7 (unpolarized version)



$$E_n = \frac{1}{2} m_N \left(\frac{s}{\Delta t} \right)^2$$

s - Abstand: Probe - Detektor

Δt - gemessene Flugzeit für den Weg s

ist auch die Auftragung (Abb.30, Abb.31) "Neutronenzählrate gegen Flugzeit" nichtlinear in Bezug auf die Neutronenenergie E_N .

Das Spektrometer ist an einen Neutronenleiter für kalte Neutronen angeschlossen. Die Energie dieser Neutronen (2 - 8 meV) liegt genau im Bereich der CF-Aufspaltungen. Die Neutronen werden über einen Graphitkristall aus dem Leiter ausgekoppelt und gleichzeitig durch den (002)-Braggreflex monochromatisiert. Der Neutronenfluß beträgt jetzt ca.

$$3 \cdot 10^7 \text{ Neutronen sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad \text{für } \lambda = 5 \text{ \AA}$$

Über den folgenden Neutronenleiter werden diese Neutronen dem Spektrometer zugeführt. Ein auf flüssigen Stickstoff herabgekühltes Be-Filter besitzt eine scharfe Absorptionskante bei 8 meV und unterbindet die Braggreflexe höherer Ordnung, die am Graphit auftraten. Der Strahl ist jetzt, bis auf die Abweichungen vom Mosaikfehler des Graphits, streng monochromatisch und trifft auf den Eingangsmonitor, der den Fluß der einfallenden Neutronen mißt (vgl. (5.1)). Um Flugzeiten zu messen, ist es notwendig zu wissen, wann ein bestimmtes, im Detektor registriertes Neutron am Ort der Probe war. Diese Information läßt sich mit einem kontinuierlichen Strahl nicht erhalten. Man zerhackt daher im nun folgenden Chopper den kontinuierlichen Strahl in "Neutronenpakete". Das Neutronenpaket trifft auf die Probe und erhält eine Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der in der Probe auftretenden inelastischen Streuprozesse. Das Paket beginnt zeitlich zu zerfließen. Die geschwindigkeitsbedingte Zeitmodulation des Paketes mißt die Elektronik, indem sie die Flugzeit ab Probe in Zeitkanäle unterteilt und die Neutronen pro Zeitkanal zählt.

Durch die endliche Breite der Zeitkanäle erhält man auch ein endliches Auflösungsvermögen des Spektrometers. Eine weitere wichtige Größe, die das Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt, ist die zeitliche Breite des einfallenden Neutronenpaketes. Diese Breite stellt einen Kompromiß dar, denn einerseits hängt von ihr der Wirkungsgrad des

Spektrometers und andererseits sein Auflösungsvermögen ab. Ein großer Wirkungsgrad (große Breite) bedeutet kleine Auflösung und umgekehrt. Der Beitrag des Monochromators (Graphitkristall) zum Auflösungsvermögen durch achromatische Anteile, ist wegen der relativ hohen Schärfe des Braggreflexes vernachlässigbar.

Die Detektoren sind kreisförmig um die Probe angeordnet und zu jeweils 8 Stück zu einer Detektorbank zusammengefaßt. Jede der insgesamt 4 Bänke läßt sich in einem beliebigen Winkel um die Probe positionieren.

6. Experimentelle Durchführung

6.1. Probenherstellung und Probencharakterisierung

Verwendet wurden die Elemente mit folgenden Reinheitsgraden:

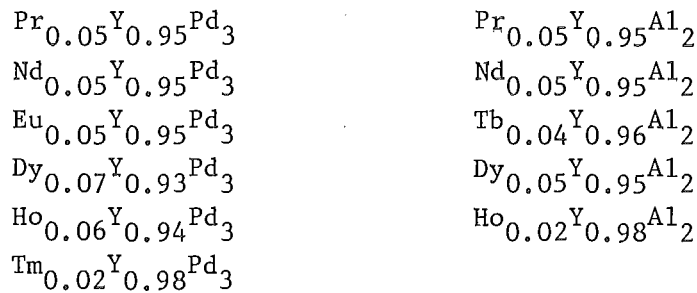
Pd : 99.95 % (Heraeus)
Al : 99.99 % (Heraeus)
Y : 99.99 % (Rare Earth Products Ltd.)
Batch No.: RM 358

Die SE-Metalle waren Erzeugnisse der Firma Rare Earth Products Ltd. mit einer angegebenen, maximalen Reinheit von 99.99 % . Ihrer Batch Nos. lauten

Pr : RM 325
Nd : RM 459
Eu : RM 234
Tb : RM 315
Dy : RM 128
Ho : RM 130
Er : RM 580
Tm : RM 351

Pd und Al wurden angeätzt (Ätzflüssigkeiten : Al(15-40% wässrige Natronlauge), Pd(HCl, 60 Teile H_2O_2 + 100 Teile Amoniak)), um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen. Zur Herstellung der Legierungen $SE_{x-1-x}Y_{1-x}Pd_3$ und $SE_{x-1-x}Y_{1-x}Al_2$ wurden zuerst YPd_3 und YAl_2 separat hergestellt und dann unter Zugabe der SE-Metalle und entsprechender Mengen Pd (Al) vervollständigt.

Das Gemisch wurde in einem Induktionsofen unter ca. 1300 mbar Argon-atmosphäre aufgeschmolzen. Die Probe befand sich dabei in einem wassergekühlten Cu-Tiegel mit einem Fassungsvermögen von ca. $2 \times 3 \text{ cm}^3$. Wegen des Schüttungsfaktors des Probengemisches konnten also Proben mit maximal 2 cm^3 Volumen aufgeschmolzen werden. Auf diese Weise wurden folgende Proben hergestellt:



YPd_3 reagierte beim Aufschmelzen stark exotherm und mußte extrem langsam an den Schmelzpunkt herangeführt werden, um ein Durchschmelzen des Tiegels zu vermeiden. YAl_2 reagierte ebenfalls exotherm. Die eigentliche Phase der Verbindungsbildung kann nicht kontrolliert werden. Das Entstehen der Verbindung erfolgt lokal und unstetig, indem durch ein kurzes Aufglimmen schwammartige Gebilde entstehen. Diese Kettenreaktion breitet sich aber relativ langsam aus, so daß die entstehende Wärme über den Tiegel gut abgeführt werden kann. Durch weiteres Erhitzen gehen die schwammartigen Gebilde in den flüssigen Zustand über.

$\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$	T_c (obere Grenze)
Pr (5%)	1.7K
Nd (5%)	3.3K
Tb (4%)	4.0K
Dy (5%)	1.7K
Ho (2%)	0.7K

Tabelle 4 : Obere Grenze der Ordnungstemperaturen
für die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ - Legierungen

Die Proben wurden unter mehrmaligem (3 - 4 mal) Wenden und Aufschmelzen hergestellt, um eine möglichst homogene Substanz zu erhalten.

Nach der Herstellung der Proben wurden ihre Gewichte mit den Werten der Einwaage verglichen. Die Gewichtsverluste durch das Aufschmelzen waren kleiner als 5 %. Des weiteren wurden die metallischen Brocken in einem Mörser zerkleinert, in die Probenhalter umgefüllt und bis zur Messung unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

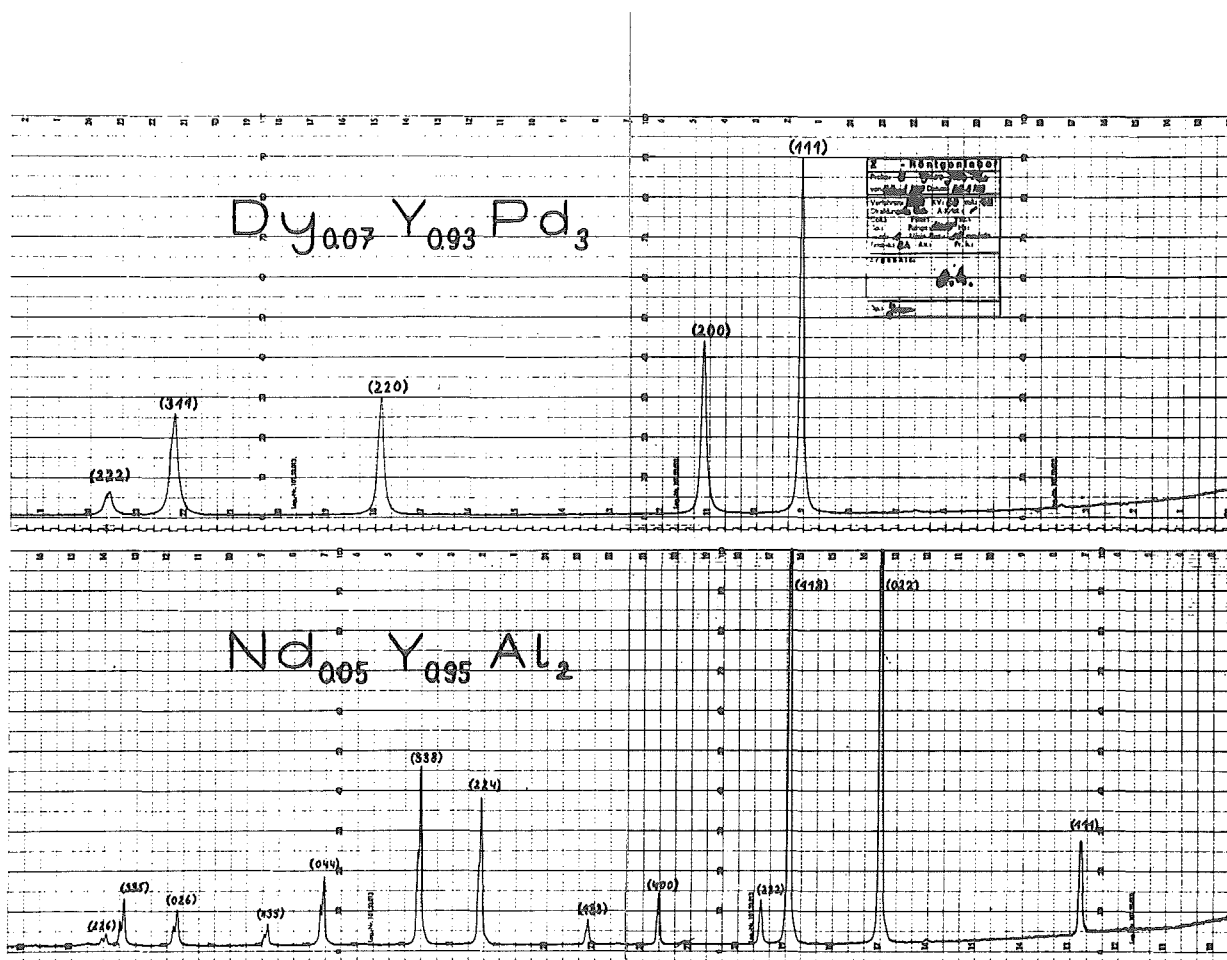


Abb.34+35 : Röntgendiffraktometeraufnahmen von
 $\text{Dy}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{Pd}_3$ und $\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$

Jede hergestellte Probe wurde durch Abtrennen eines geringen Teiles einer Röntgen-Diffraktometer-Messung unterzogen. Zwei typische Diagramme der beiden Strukturen sind in Abb.34 und Abb.35 wiedergegeben. Es sind keinerlei Reflexe sichtbar, die auf Fremdphasen hindeuten.

Zur Abschätzung einer oberen Schranke für die magn. Ordnungstemperaturen der beiden Legierungsreihen werden die Abb.23 und Abb.28 und (4.8) herangezogen. Daraus folgen für die $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Pd}_3$ - Legierungen Ordnungstemperaturen, die unter 100mK liegen sollten. Eine Übersicht der einzelnen Grenztemperaturen für die $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Al}_2$ - Legierungen gibt Tabelle 4.

6.2. Messung der Proben

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die benutzten Spektrometer und die Temperaturen, bei denen die einzelnen Proben gemessen wurden.

	Grenoble D7	Jülich SV5	Grenoble IN4/IN5
YPd_3	3,10,30,80,150,250		
$\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$	3,10,30,80,150,250		
$\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$	3,10,30,80,150,250		
$\text{Dy}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{Pd}_3$	3, 30, 150	20	
$\text{Ho}_{0.06}\text{Y}_{0.94}\text{Pd}_3$	3, 30, 150	20	
$\text{Tm}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Pd}_3$	3, 30, 150	20	
$\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$	3, 30, 120		
$\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$	3, 30,80,120		
$\text{Tb}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Al}_2$	3,10,30,80,150		
$\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$	3,10,50, 120		5,20,50 / 50
$\text{Ho}_{0.02}\text{Y}_{0.98}\text{Al}_2$	3,10,50, 120		

Tabelle 5 : Benutzte Spektrometer und Meßtemperaturen

Die niedrigste Probertemperatur von 3K lag damit bei den $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Pd}_3$ - Legierungen gemäß Absch.6.1. erheblich oberhalb der Grenztemperatur für magn. Ordnung. Für die $\text{SE}_{\text{x}}\text{Y}_{1-\text{x}}\text{Al}_2$ - Legierungen wurde die Grenze zwar teilweise erreicht, aber nicht wesentlich unterschritten. Eine magn. Ordnung kann daher in allen Fällen ausgeschlossen werden. Dies ist wichtig zu wissen, da unterhalb der Ordnungstemperatur, wegen des internen magn. Feldes, eine Änderung der CF-Zustände eintritt. Außerdem entstehen dadurch auch nichtkubische Gitterverzerrungen /54/. Die Verzerrungen bewirken je nach Stärke Verschiebungen bzw. Aufspaltungen der CF-Zustände.

Wichtige Spektrometerdaten:

	Auflösungsvermögen (HWHM)	benutzte Einfallensenergie
D7 :	0.25 meV	3.6 meV
SV5 :	0.045 meV	3.6 meV
IN4 :	0.33 meV	12.7 meV
IN5 :	0.05 meV	3.3 meV

Alle Proben wurden am D7 in Grenoble gemessen. Einige mußten anschließend am hochauflösenden Spektrometer SV5 in Jülich nochmals einer Messung unterzogen werden, da wegen der schwachen Auflösung des D7 einige CF-Linien nicht genügend getrennt werden konnten. Wegen des Auftretens von Zweideutigkeiten im LLW-Schema mußte im besonderen $\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$ bei höheren Einfallensenergien gemessen werden. Der Grundzustand und damit die Eindeutigkeit konnte dadurch gesichert werden. Es wurde zwar auch noch probeweise eine Messung mit $\text{Eu}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ bei 3K durchgeführt. Wegen des zu geringen Transmissionskoeffizienten wurde aber auf weitere Messungen verzichtet. Die Legierungen

$\text{Er}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ /55/
 $\text{Tb}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ /56/
 $\text{Er}_{0.08}\text{Y}_{0.92}\text{Al}_2$ /57/
 $\text{Tm}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$ /58/

wurden bereits früher gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden

später in die CF-Systematik der Legierungsreihen mit einbezogen werden. Neutronenstreudaten der Probe YAl_2 lagen ebenfalls bereits vor /59/. Die Lage der Phononen, die dort gefunden wurden, flossen in die Auswertung mit ein.

In den Abb.36-51 ist für jede Legierung je ein charakteristisches Meßspektrum wiedergegeben. Zusätzlich dazu sind für YPd_3 und $\text{Dy}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ die Meßspektren aller gemessenen Temperaturen dargestellt. Die Kreise stellen die Meßpunkte je Flugzeitkanal dar. Die Korrekturen sind an diesen Spektren bereits durchgeführt. Die Phononenlinien von YPd_3 und YAl_2 wurden bestimmt und gingen als feste, unveränderliche Größen in die Auswertung der Legierungen mit ein. Diese Methode ist der Methode der Differenzbildung entsprechender Spektren überlegen, da das Differenzspektrum eine schlechtere Statistik besitzt.

Durch ein Computerprogramm wurden Lorentzlinien mit je 3 freien Parametern (Lage, Linienbreite, Intensität) mit der Auflösungsfunktion des jeweiligen Spektrometers gefaltet und an die Meßpunkte angepaßt (durchgezogene Linie). Dabei wurden neben den elastischen und inelastischen Linien auch quasielastische Linien mitberücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

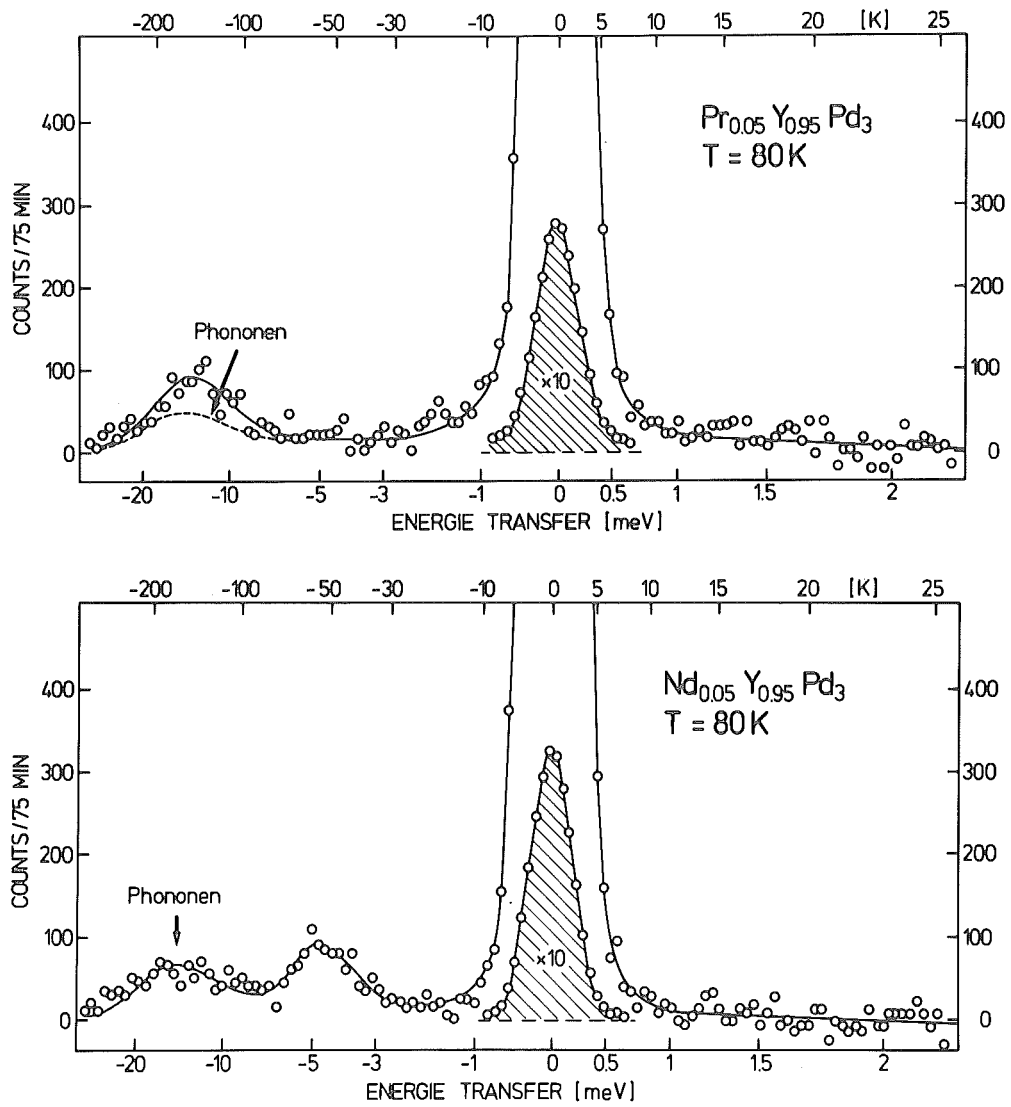


Abb.36+37 : D7-Spektren der leichten SE-Ionen in YPd_3

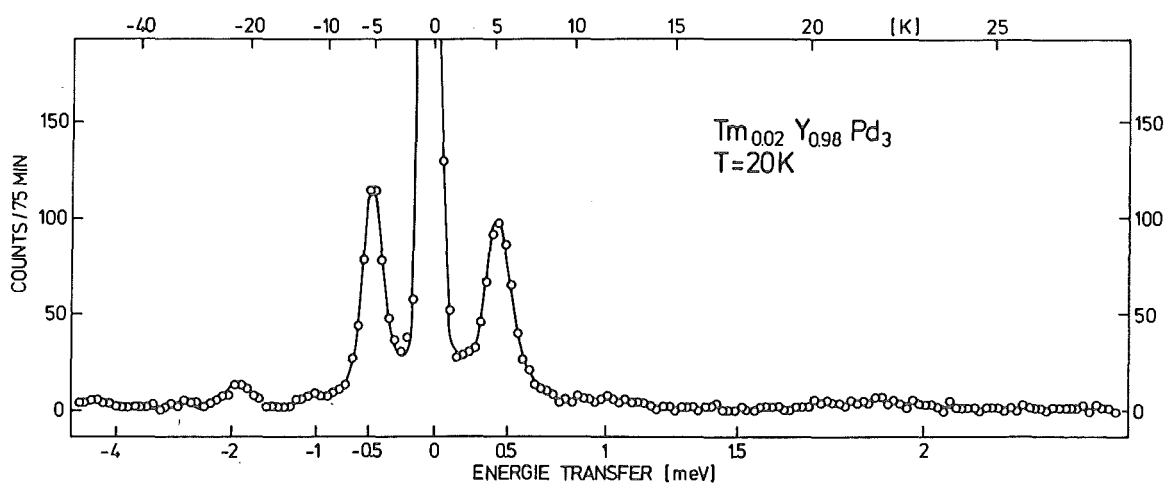
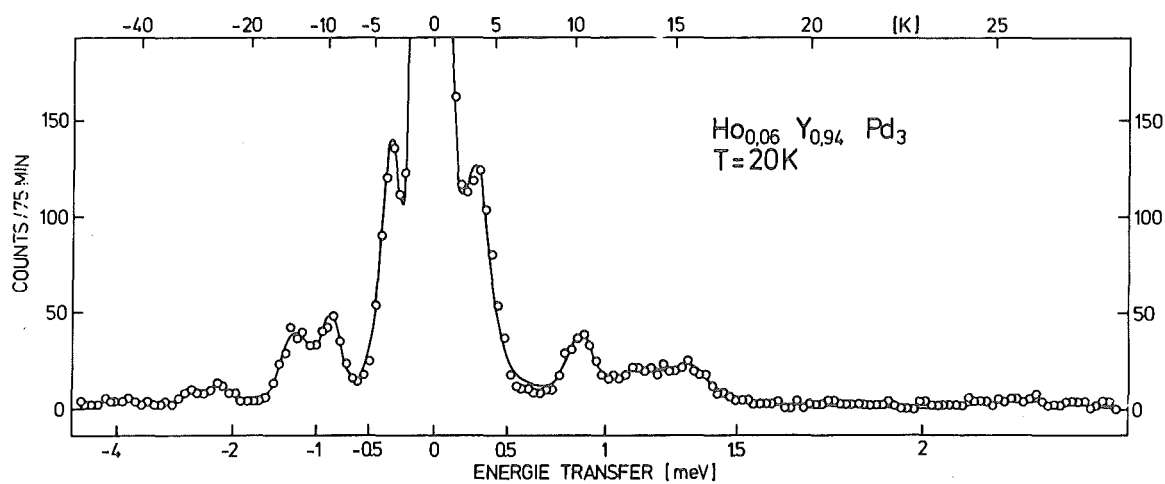
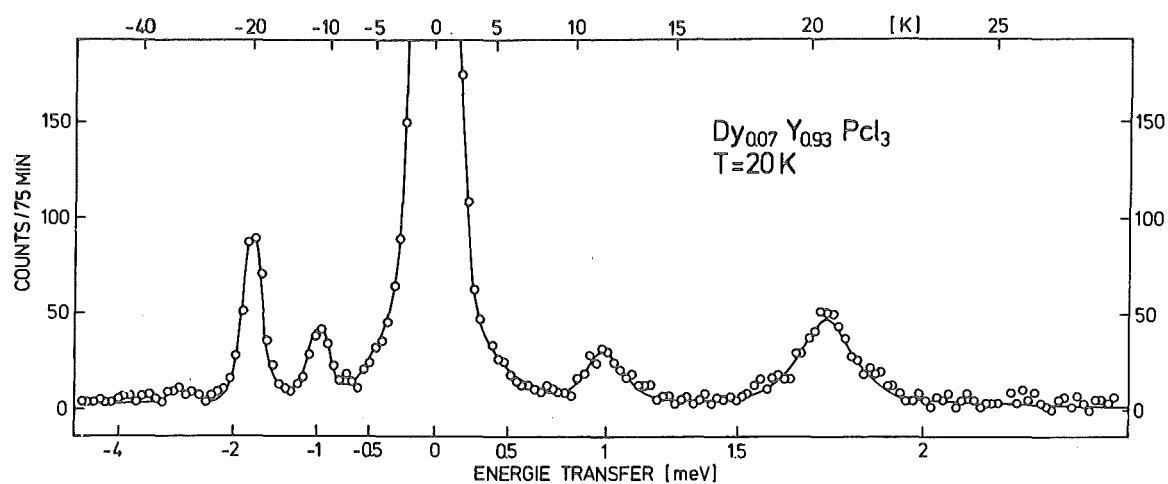


Abb.38-40 : SV5-Spektren schwerer SE-Ionen in YPd_3

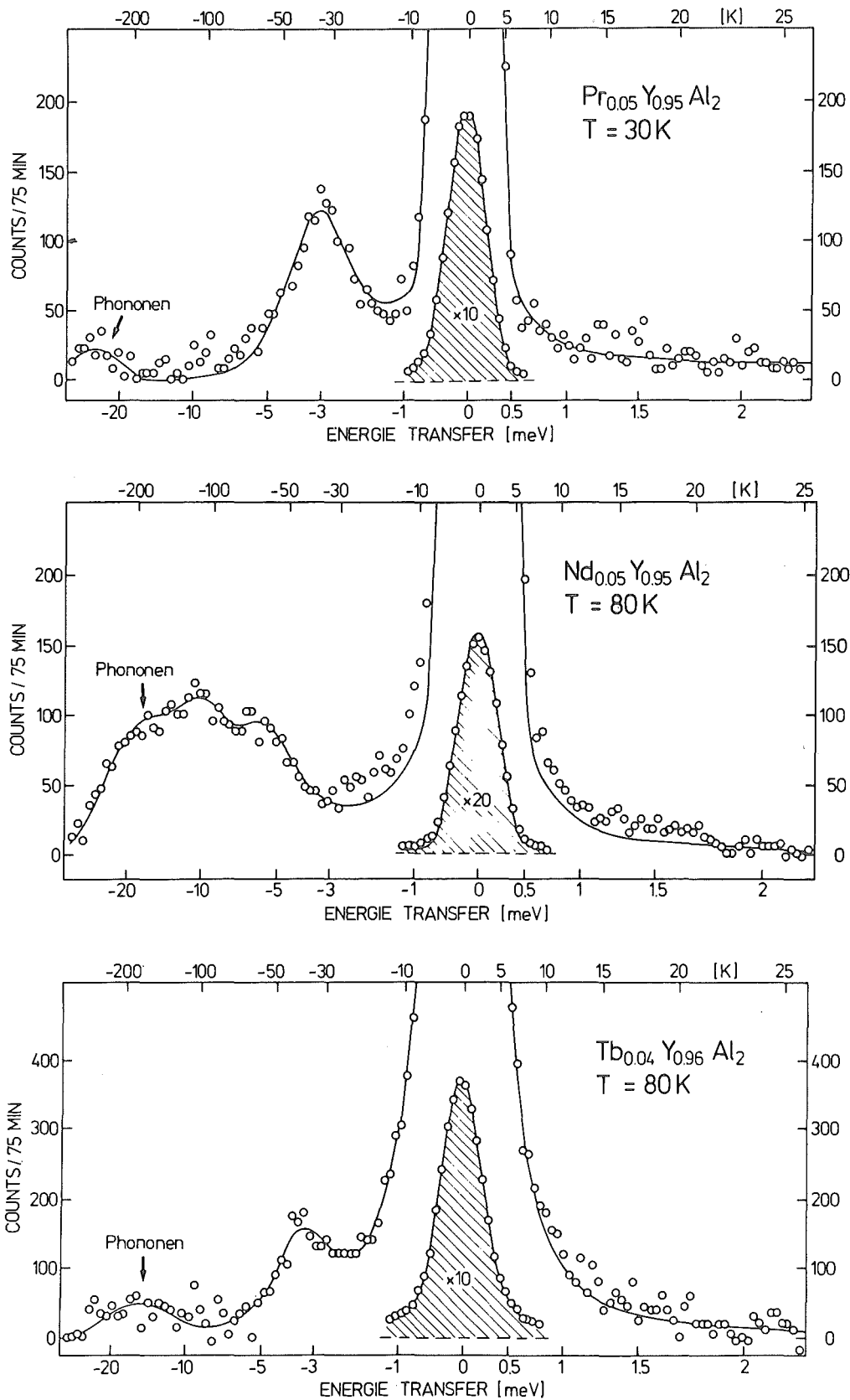


Abb.41-42 : D7-Spektren der leichten SE-Ionen in YAl_2

Abb.43 : D7-Spektrum von Tb in YAl_2

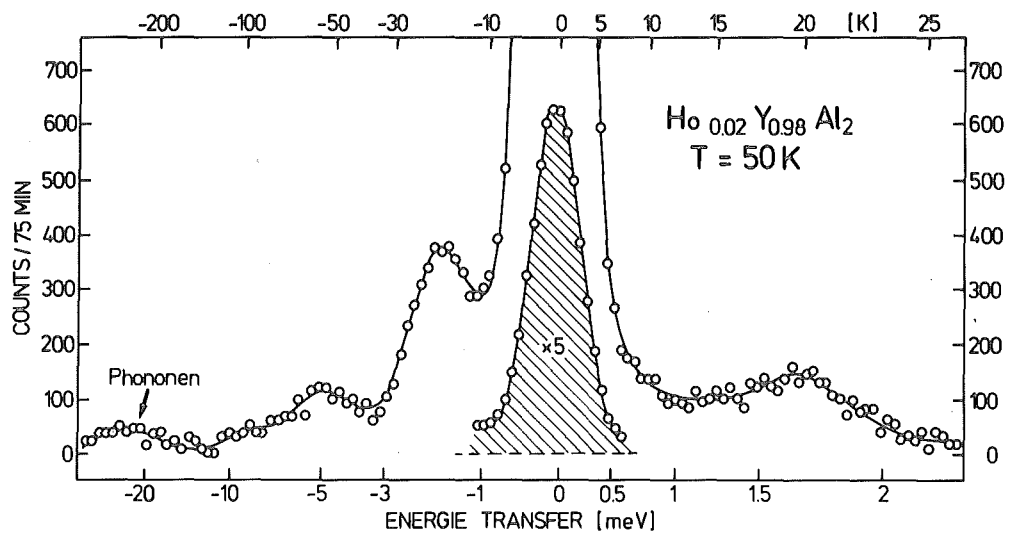
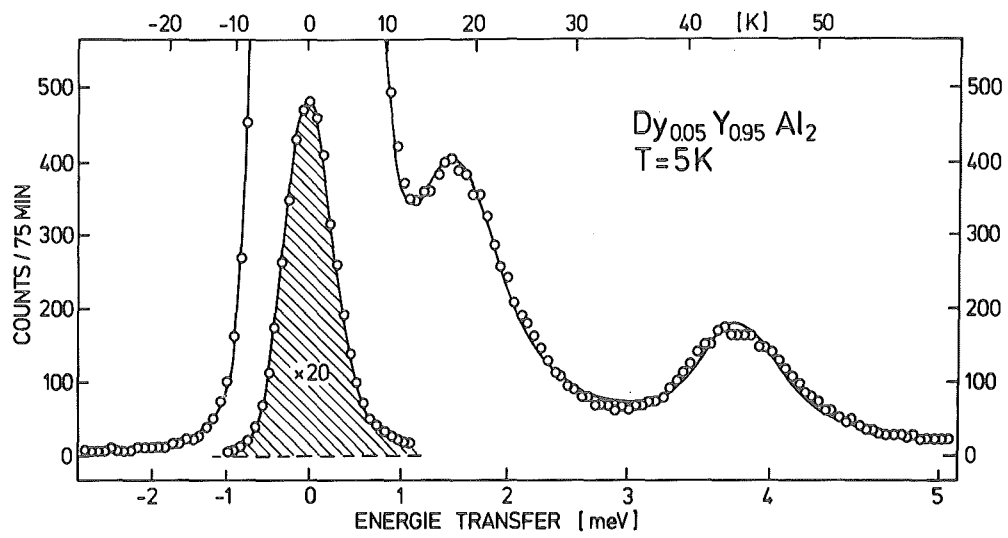


Abb.44 : IN4-Spektrum von Dy in YAl_2

Abb.45 : D7-Spektrum von Ho in YAl_2

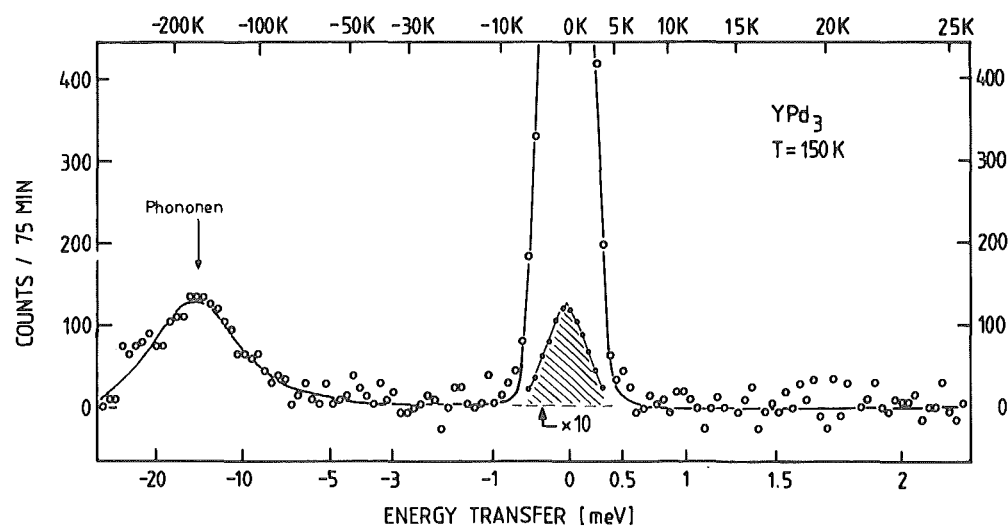
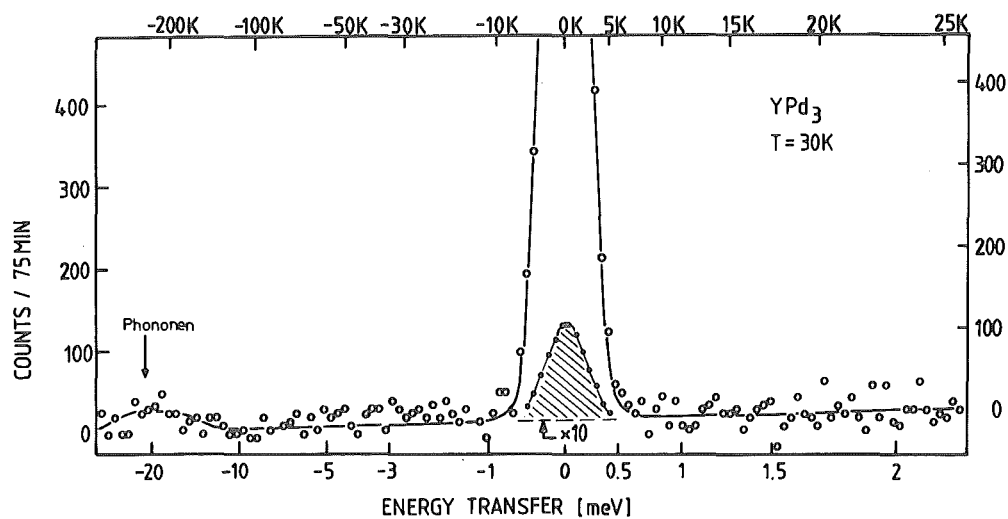
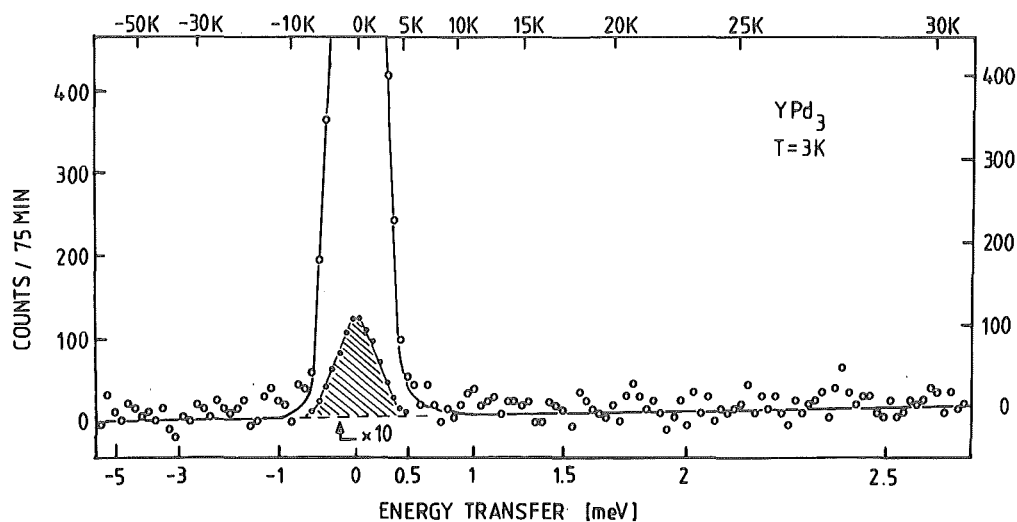


Abb.46-48 : D7-Spektrum von YPd₃ bei 3K, 30K, 150K

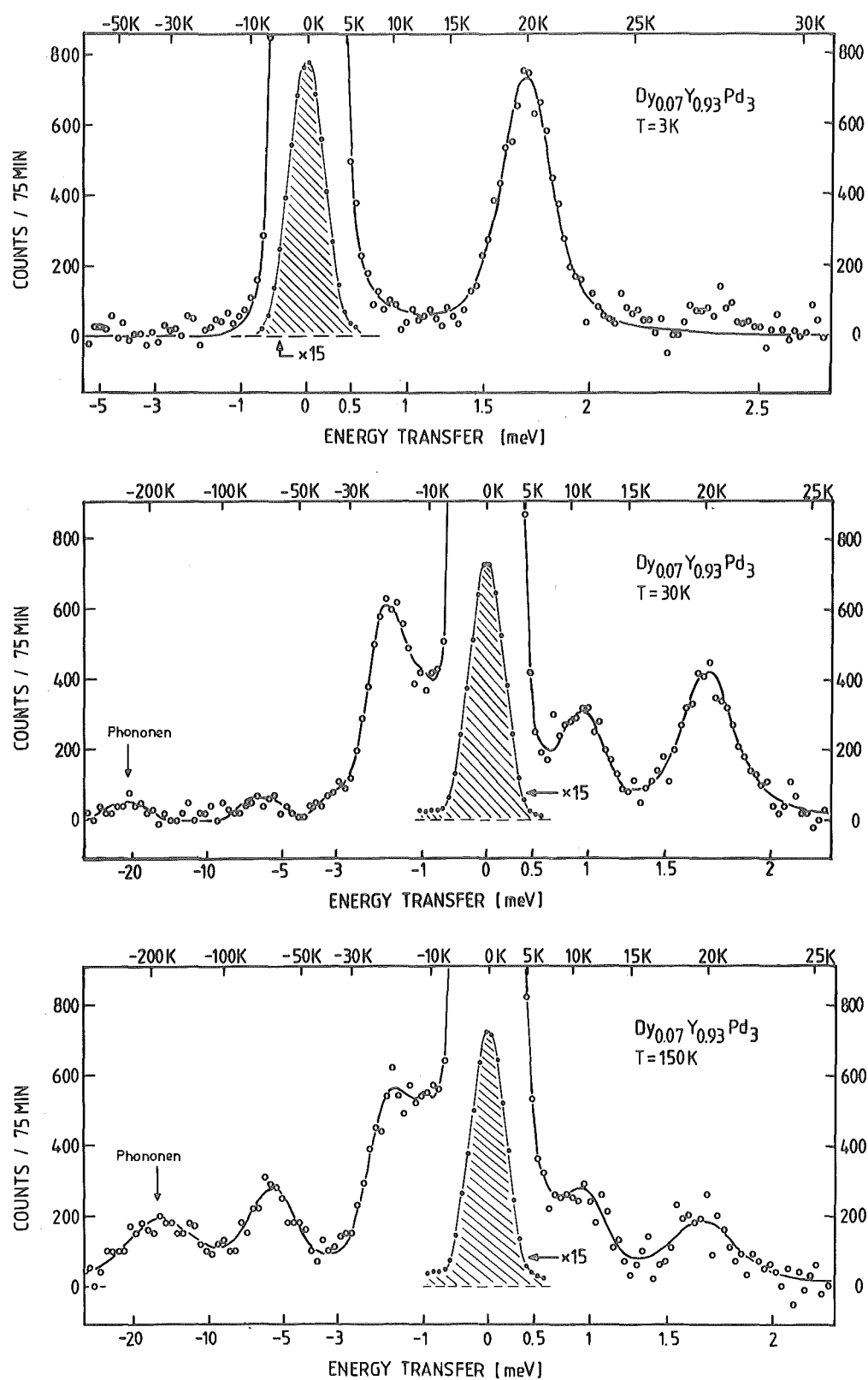


Abb.49-51 : D7-Spektrum von $\text{Dy}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{Pd}_3$ bei 3K, 30K, 150K

7. Resultate

(Kristallfeldparameter und Kristallfeldzustände)

7.1. Erläuterungen zu den Tabellen

Mit dem am Ende von Absch.5.2. beschriebenen Verfahren erhält man aus den Abb.36-51 und den entsprechenden Spektren aller anderen Temperaturen die gesuchten CF-Schemata und CFP. Sämtliche so erhaltenen Ergebnisse sind in den nun folgenden Tabellen festgehalten und zwar für jede Legierung einzeln.

LINKE HÄLFTE der Seite :

- Formel der Legierung
- darunter die x und W Werte nach LLW
- CF-Schema mit
 1. den CF-Zuständen und deren Entartungsgrad,
 2. dem Schwerpunkt der CF-Aufspaltung (Absch.3.1.),
eingezeichnet durch eine - - - - Linie,
 3. den Übergangsenergien in Einheiten von Kelvin,
 4. den zugehörigen Matrixelementen $|\langle \Gamma_i / J_1 / \Gamma_j \rangle|^2$,
die Reihenfolge von links nach rechts entspricht
in etwa der Stärke der Matrixelemente,
 5. der CF-Gesamtaufspaltung (OAS), ganz rechts
eingezeichnet,
 6. einer Bewertung der CF-Übergänge entsprechend der
experimentellen Auflösbarkeit der Linien :
 - - sehr gut auflösbare Übergänge
 - - mäßig gute Auflösung
 - ◊ - schlechte Auflösung

RECHTE HÄLFTE der Seite :

Für alle $\text{Se}_{x-1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen sind jeweils die Ladungsverteilungen der CF-Grundzustände graphisch dargestellt. Bei vorhandener Entartung sind die Ladungsverteilungen aller Zustände aufgetragen, wobei die beiden Zustände der Kramers-Dubletts in den $\Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ - Zuständen

gleiche Ladungsverteilungen besitzen (Absch.3.1.). Aufgetragen ist $\varrho(\theta, \phi)$. D.h. der Abstand eines Punktes auf der gezeichneten Oberfläche vom Ursprung entspricht der Ladungsdichte des 4f-Elektrons in dieser Richtung. Ein für alle Richtungen konstanter, isotroper Monopolanteil ist abgezogen, um die anisotrope Struktur, besonders bei den schweren SE-Ionen, deutlicher hervortreten zu lassen. Ein Monopolterm hat gemäß Absch.3.1. keinerlei Einfluß auf die CF-Aufspaltung, sondern verschiebt nur den Schwerpunkt der Aufspaltung.

Auf einer weiteren Seite sind für die Legierung $\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ die Ladungsverteilungen aller anderen CF-Zustände dargestellt.

Γ_3
 Γ_4
 Γ_1



140.0K
1151 °

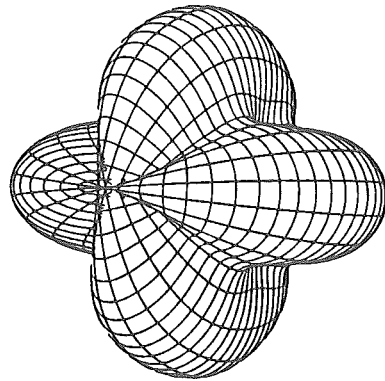
Γ_5



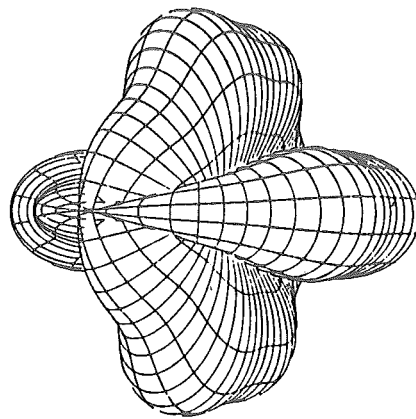
$\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$

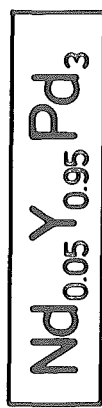
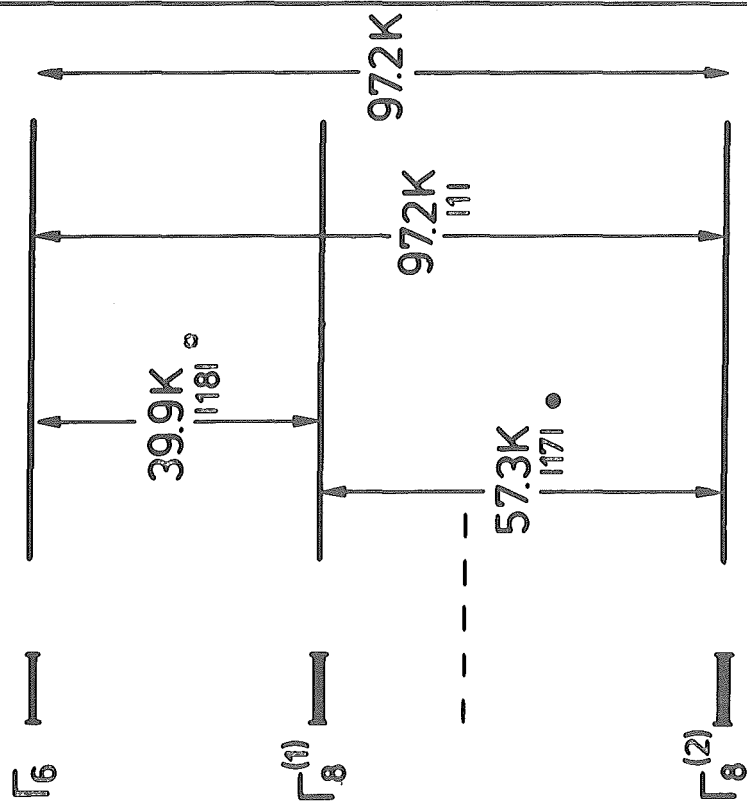
$|| = K \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \Gamma_5 \Gamma_6 \Gamma_7 \Gamma_8 \Gamma_9 \Gamma_{10} \Gamma_{11} \Gamma_{12} \Gamma_{13} \Gamma_{14} \Gamma_{15} \Gamma_{16} \Gamma_{17} \Gamma_{18} \Gamma_{19} \Gamma_{20} \Gamma_{21} \Gamma_{22} \Gamma_{23} \Gamma_{24} \Gamma_{25} \Gamma_{26} \Gamma_{27} \Gamma_{28} \Gamma_{29} \Gamma_{30} \Gamma_{31} \Gamma_{32} \Gamma_{33} \Gamma_{34} \Gamma_{35} \Gamma_{36} \Gamma_{37} \Gamma_{38} \Gamma_{39} \Gamma_{40} \Gamma_{41} \Gamma_{42} \Gamma_{43} \Gamma_{44} \Gamma_{45} \Gamma_{46} \Gamma_{47} \Gamma_{48} \Gamma_{49} \Gamma_{50} \Gamma_{51} \Gamma_{52} \Gamma_{53} \Gamma_{54} \Gamma_{55} \Gamma_{56} \Gamma_{57} \Gamma_{58} \Gamma_{59} \Gamma_{60} \Gamma_{61} \Gamma_{62} \Gamma_{63} \Gamma_{64} \Gamma_{65} \Gamma_{66} \Gamma_{67} \Gamma_{68} \Gamma_{69} \Gamma_{70} \Gamma_{71} \Gamma_{72} \Gamma_{73} \Gamma_{74} \Gamma_{75} \Gamma_{76} \Gamma_{77} \Gamma_{78} \Gamma_{79} \Gamma_{80} \Gamma_{81} \Gamma_{82} \Gamma_{83} \Gamma_{84} \Gamma_{85} \Gamma_{86} \Gamma_{87} \Gamma_{88} \Gamma_{89} \Gamma_{90} \Gamma_{91} \Gamma_{92} \Gamma_{93} \Gamma_{94} \Gamma_{95} \Gamma_{96} \Gamma_{97} \Gamma_{98} \Gamma_{99} \Gamma_{100}$

$x = 0.857 \pm 0.01$
 $w = 3.72 \pm 0.3K$



Γ_5
 Γ_4

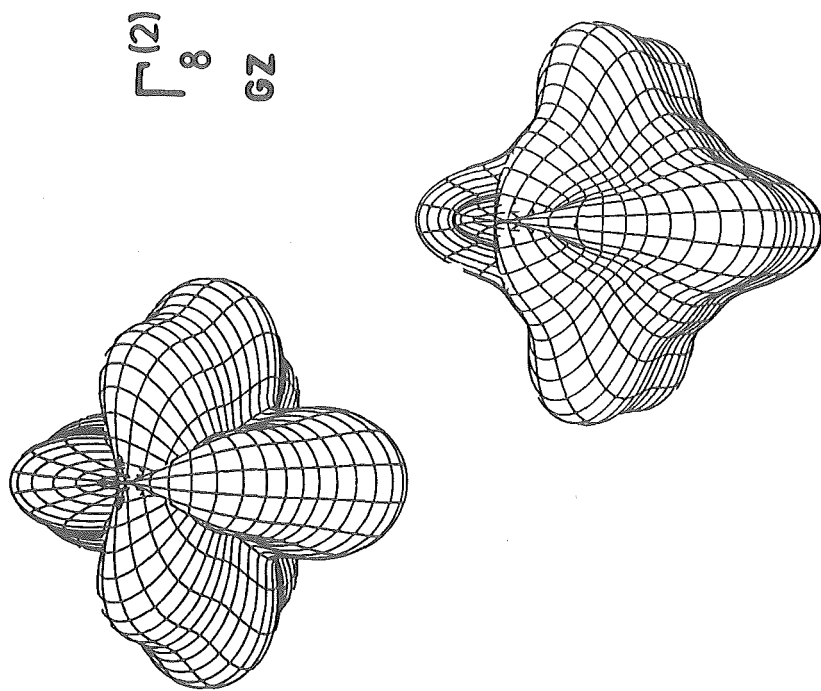


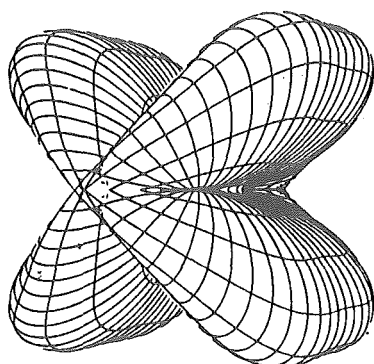


$|1\rangle = |K, \Gamma, 1J, \Gamma_j\rangle^2$

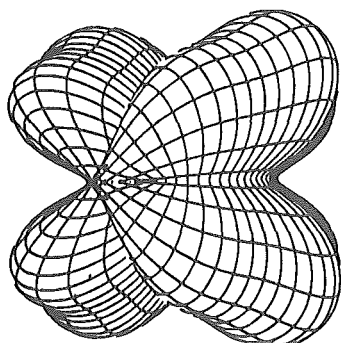
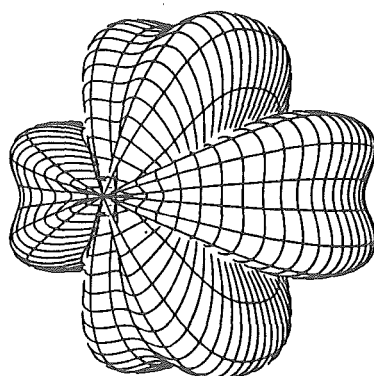
$x = -0.906 \pm 0.03$

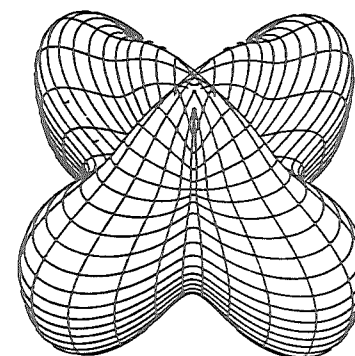
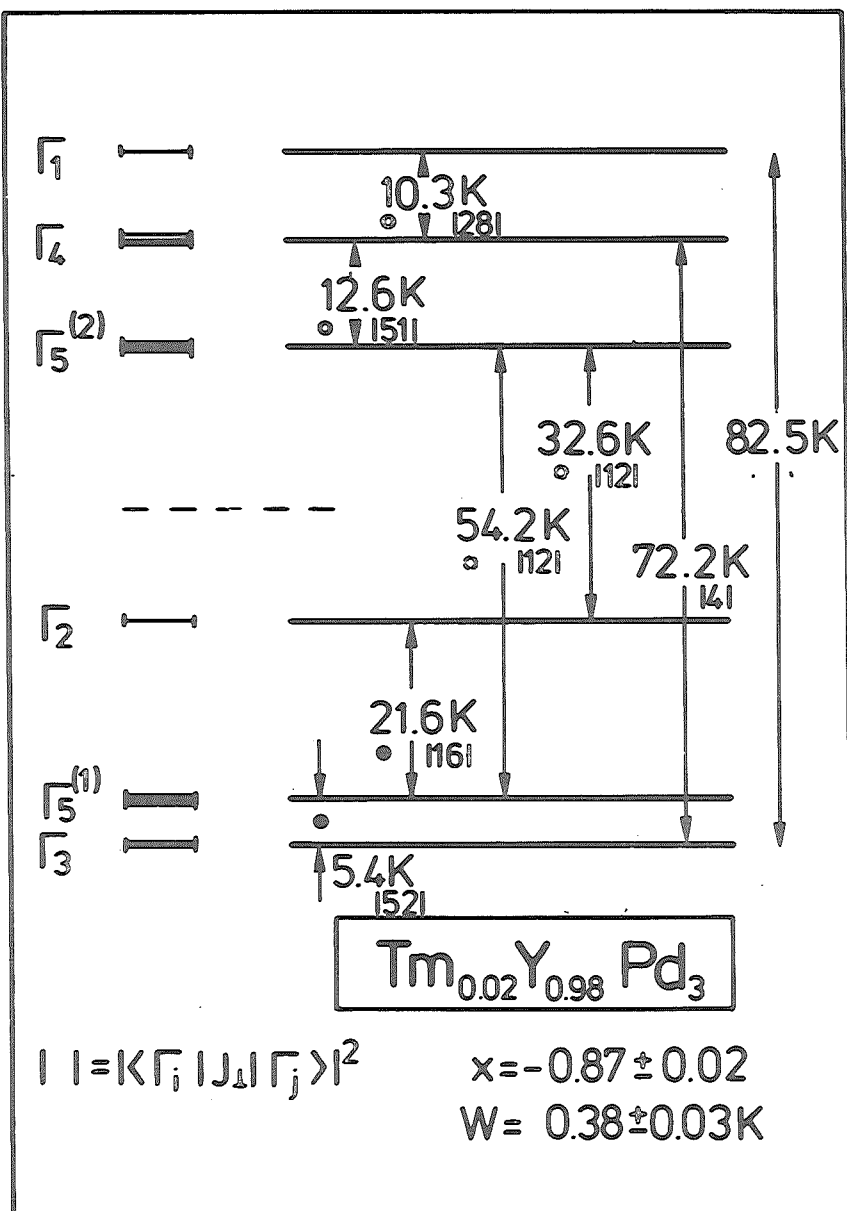
$W = -1.32 \pm 0.02\text{K}$



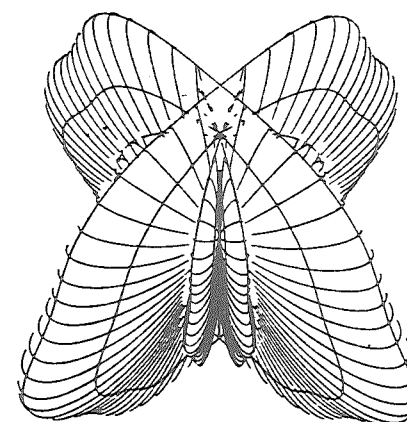


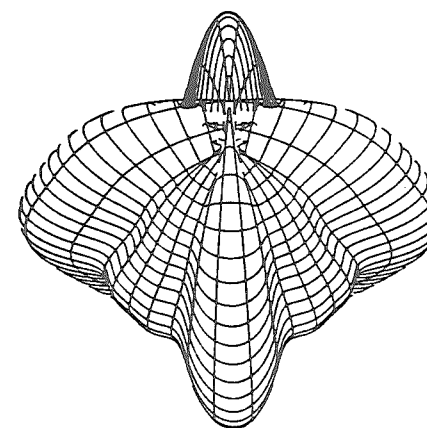
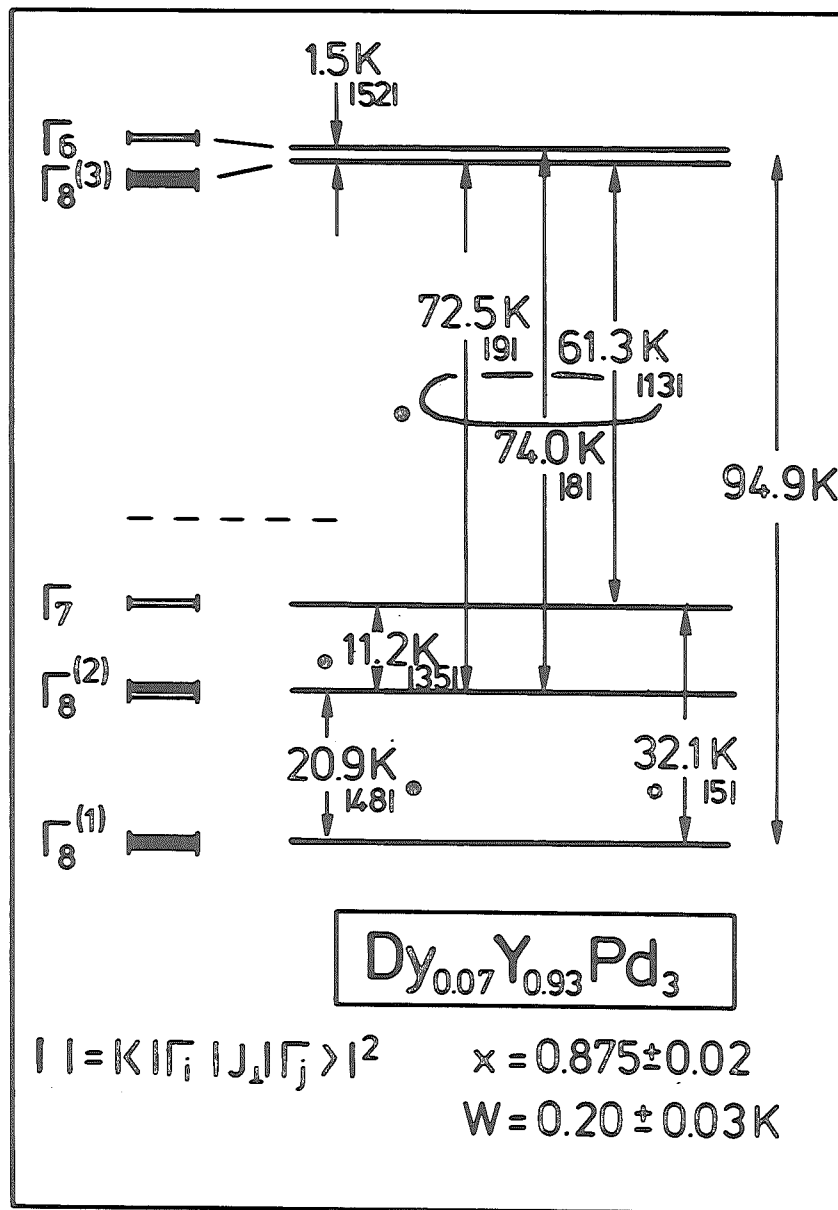
$\Gamma_8^{(1)}$
1.AZ



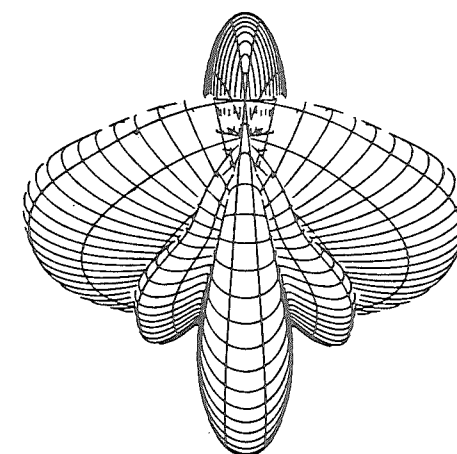


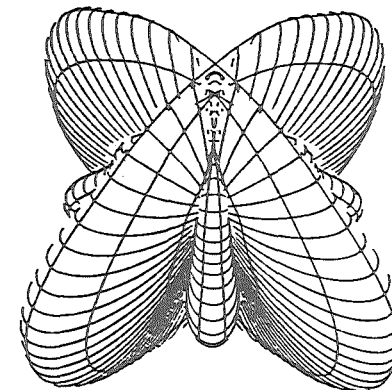
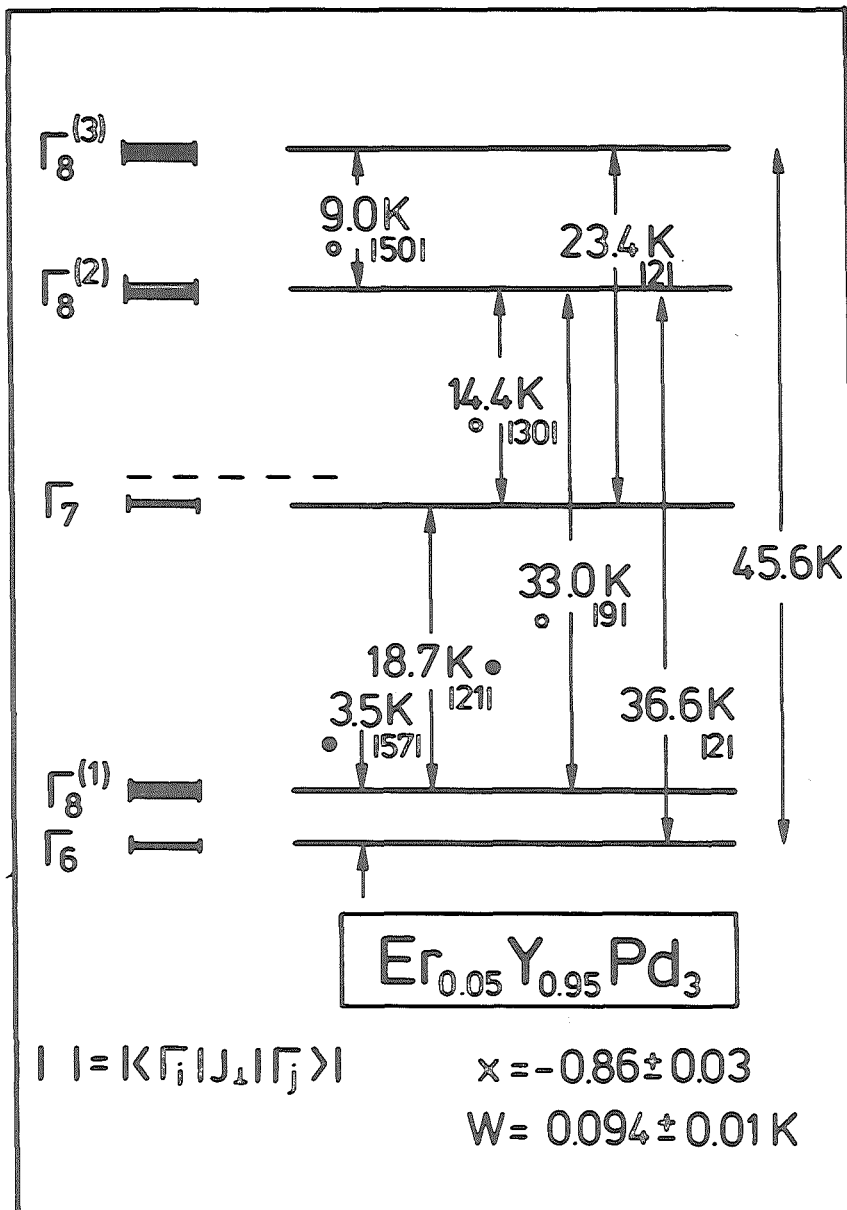
Γ_3
GZ



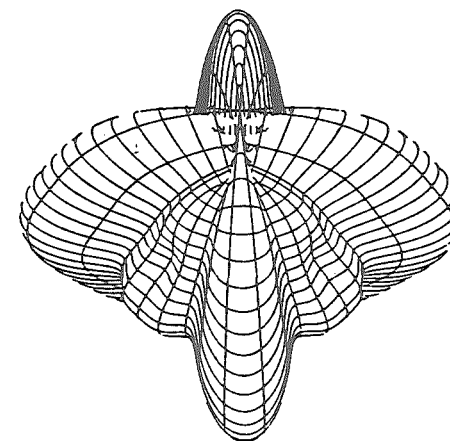
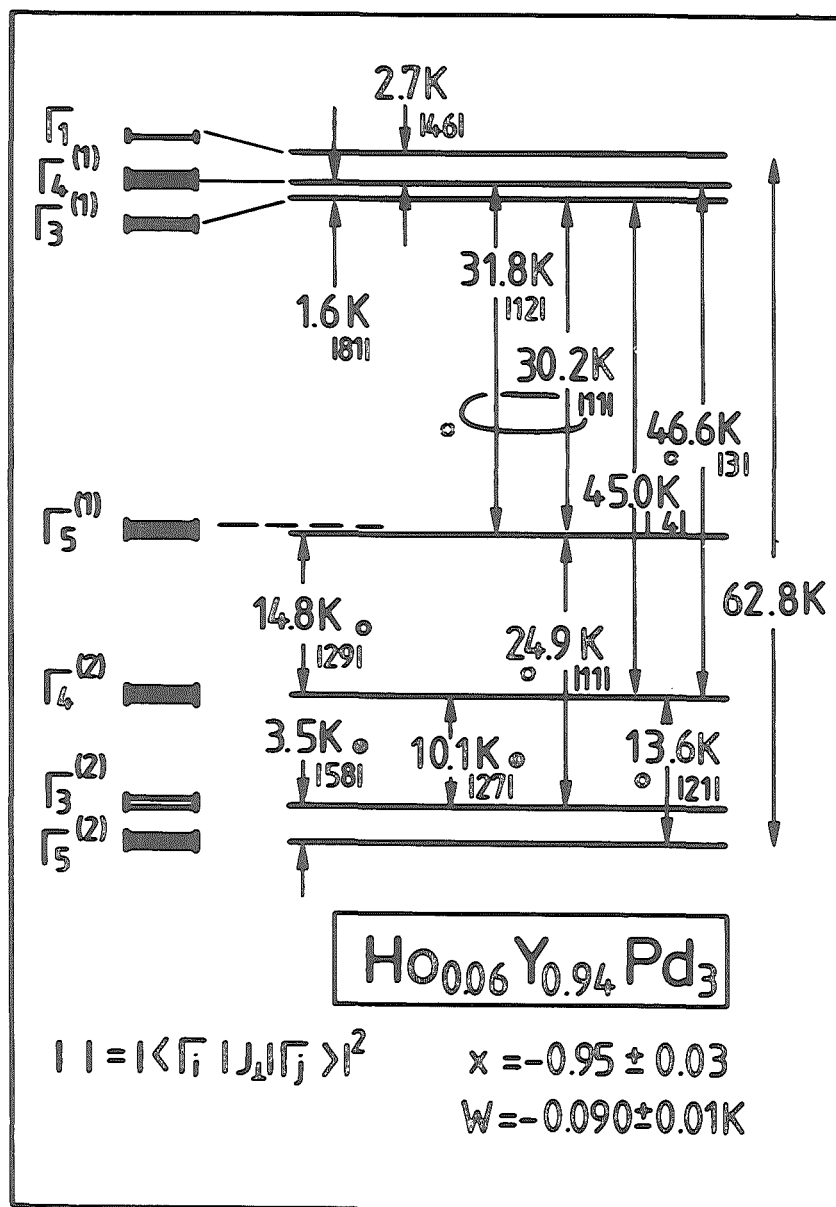


$\Gamma_8^{(1)}$
 GZ

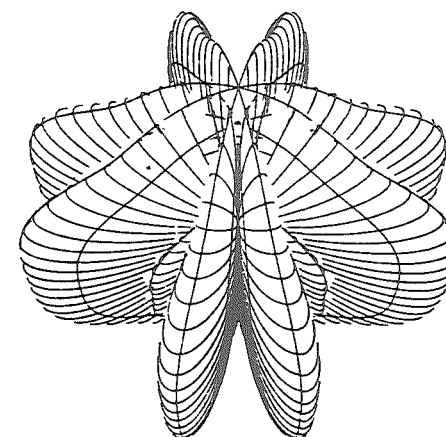


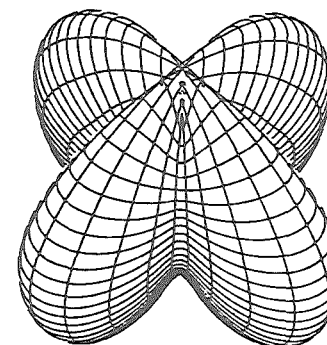
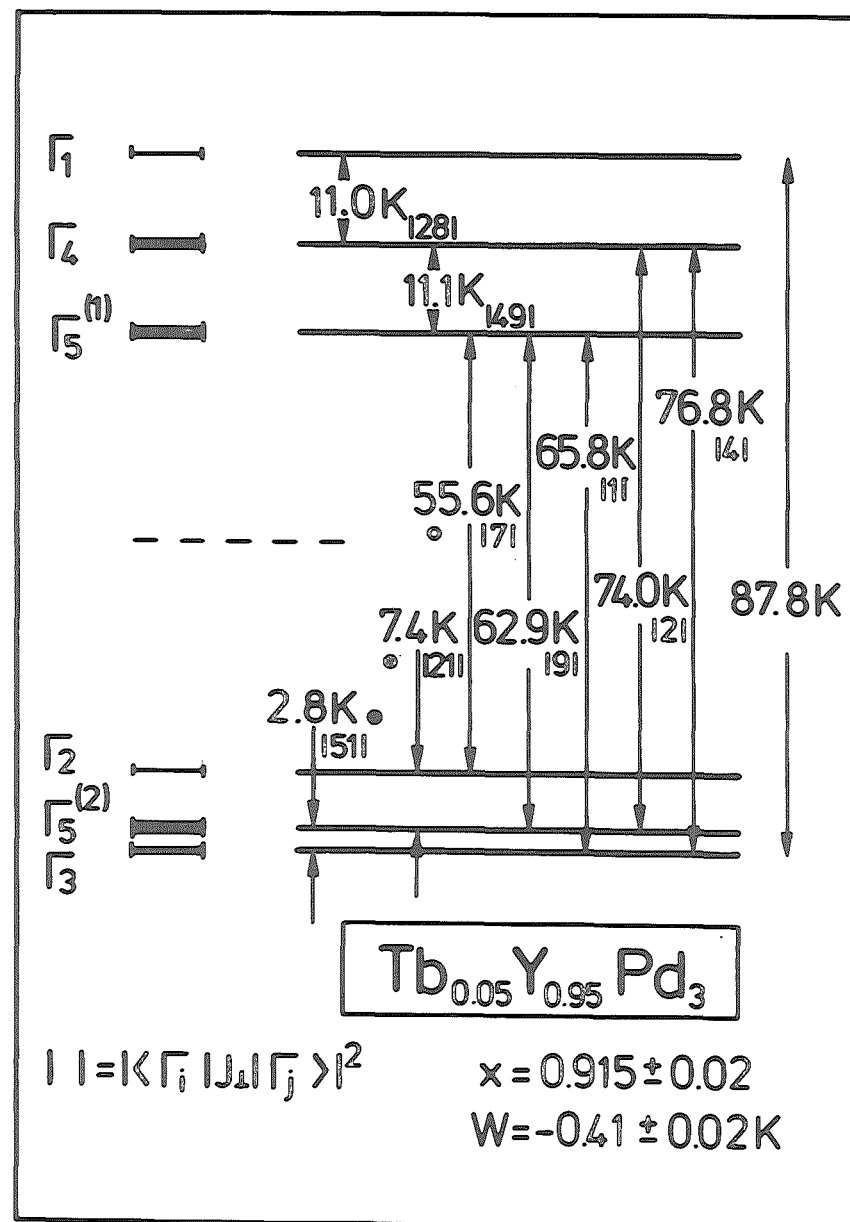


Γ_6
GZ

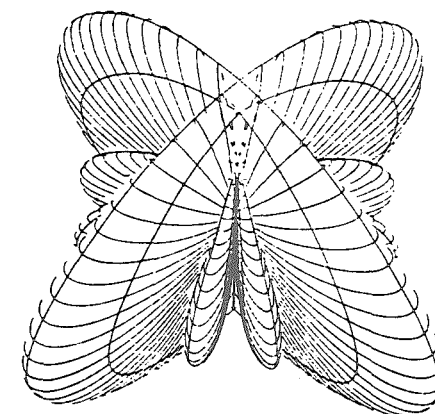


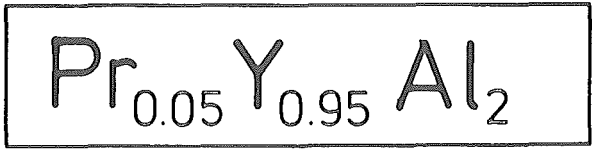
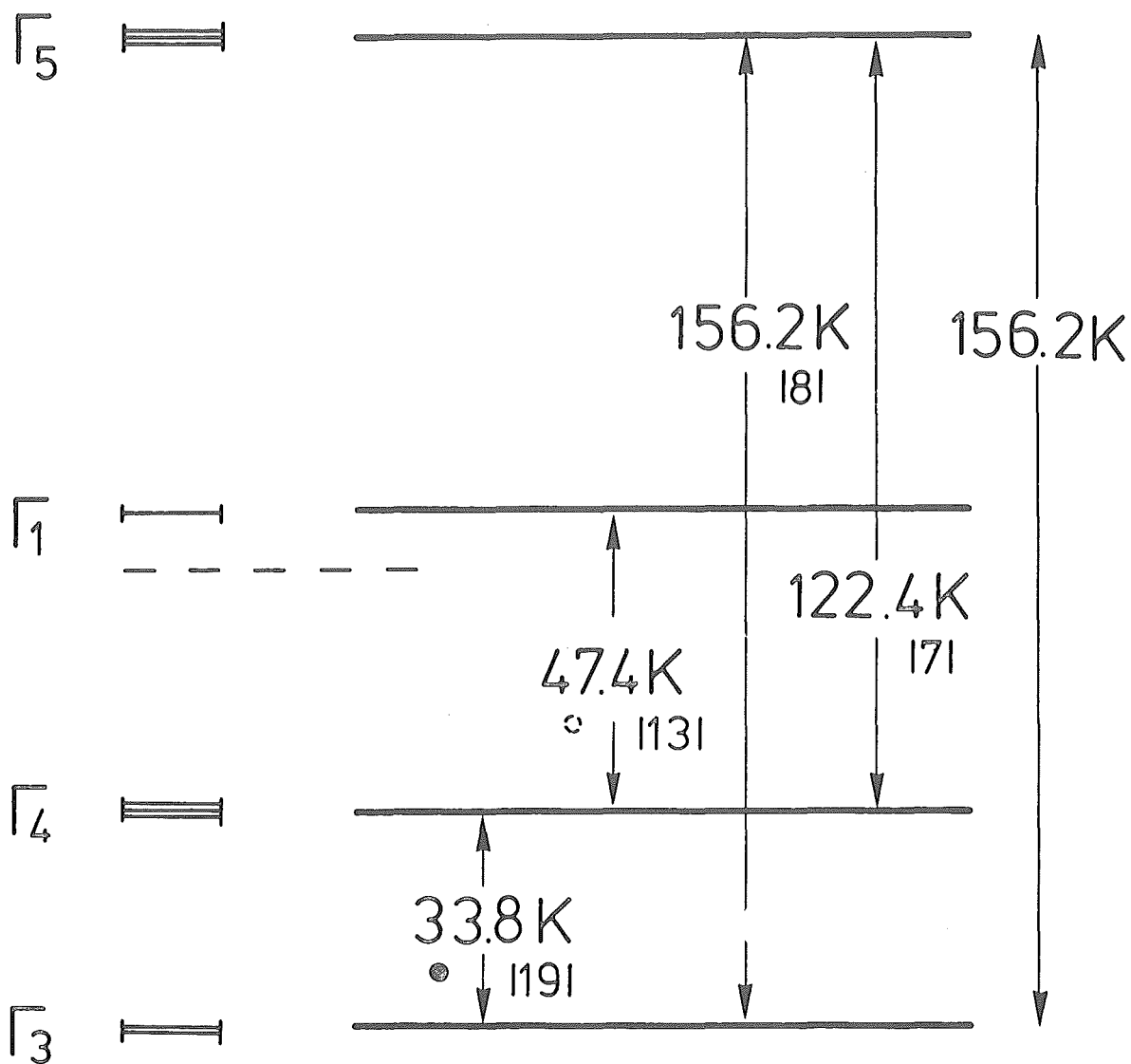
$\Gamma_5^{(2)}$
GZ





Γ_3
GZ



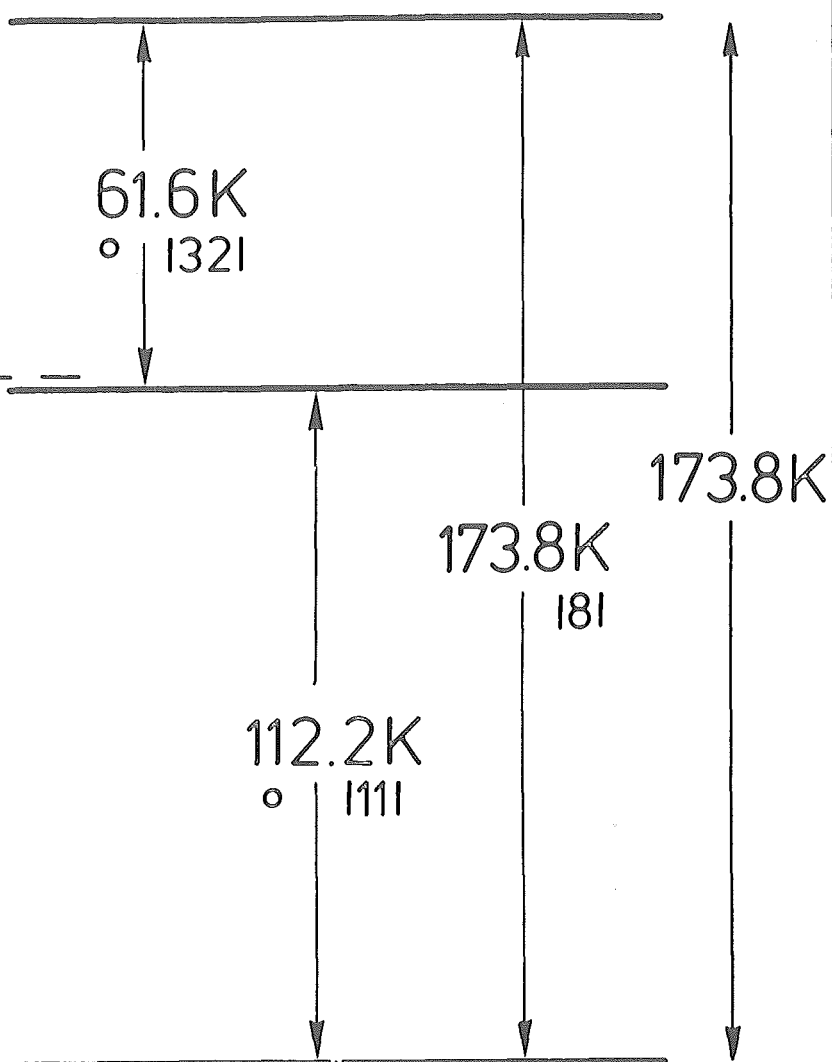


$|i\rangle = |K \Gamma_i J \pm 1 \Gamma_j\rangle$
 $x = 0.72 \pm 0.03$
 $W = -3.45 \pm 0.4 \text{ K}$

$\Gamma_8^{(2)}$

$\Gamma_8^{(1)}$

Γ_6

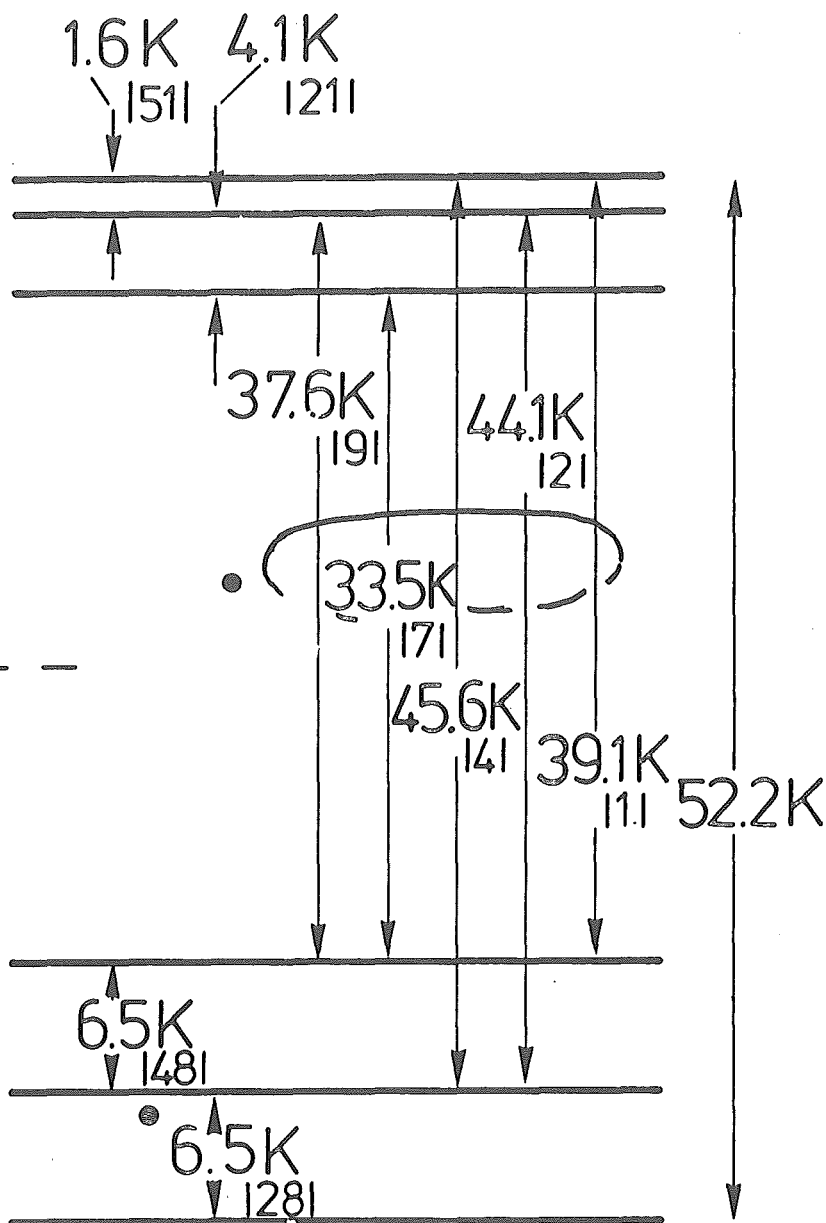


$$I_i = |\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$$

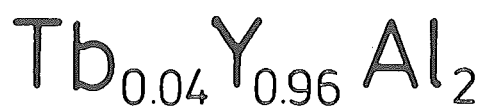
$$x = -0.415 \pm 0.02$$

$$W = 2.13 \pm 0.02 \text{ K}$$

$\Gamma_3^{(2)}$
 $\Gamma_5^{(2)}$
 Γ_2



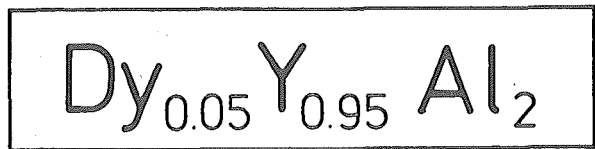
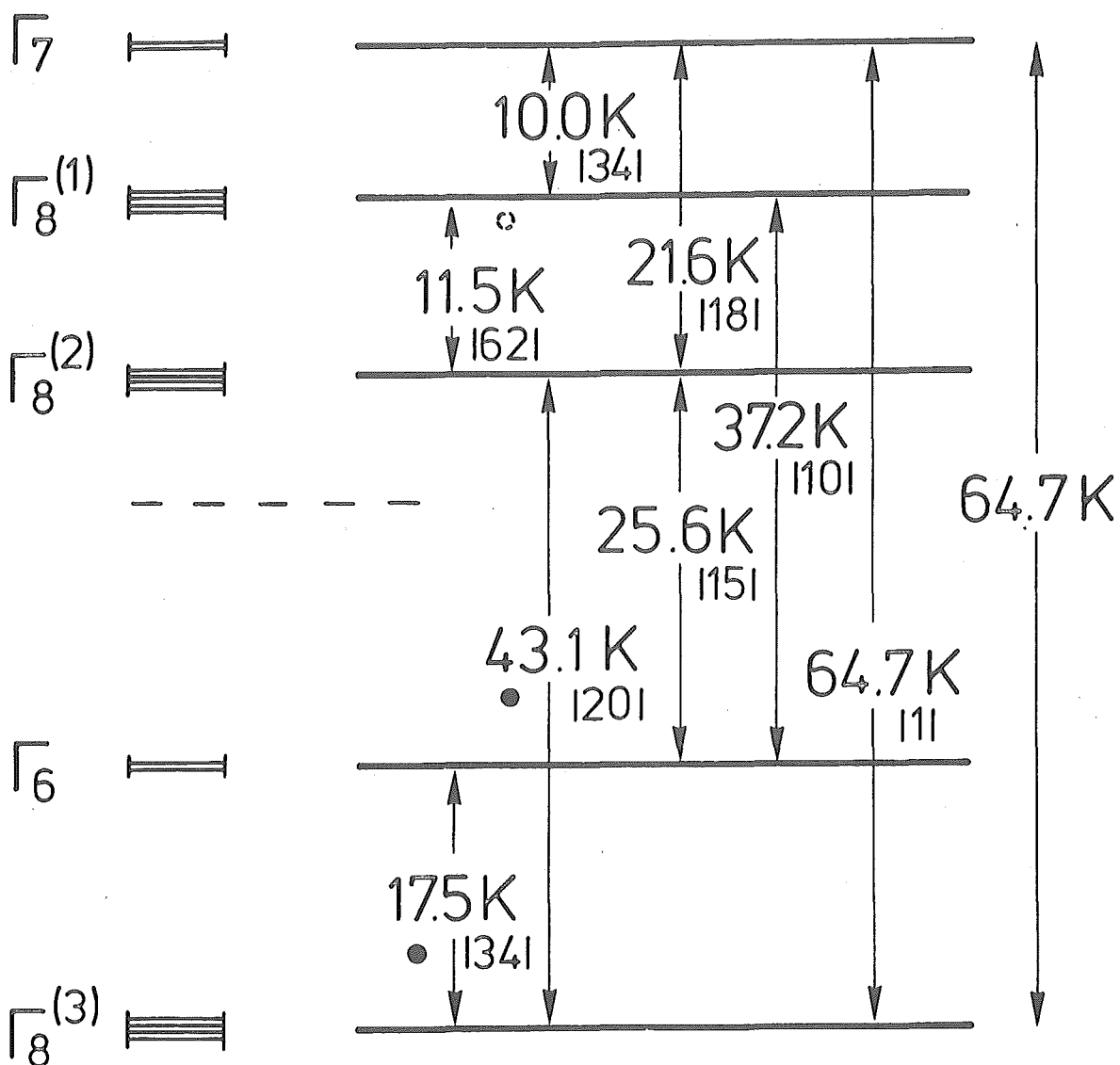
$\Gamma_5^{(1)}$
 Γ_4
 Γ_1



$$|| = \langle \Gamma_i | J_{\perp} | \Gamma_j \rangle|^2$$

$$x = 0.91 \pm 0.08$$

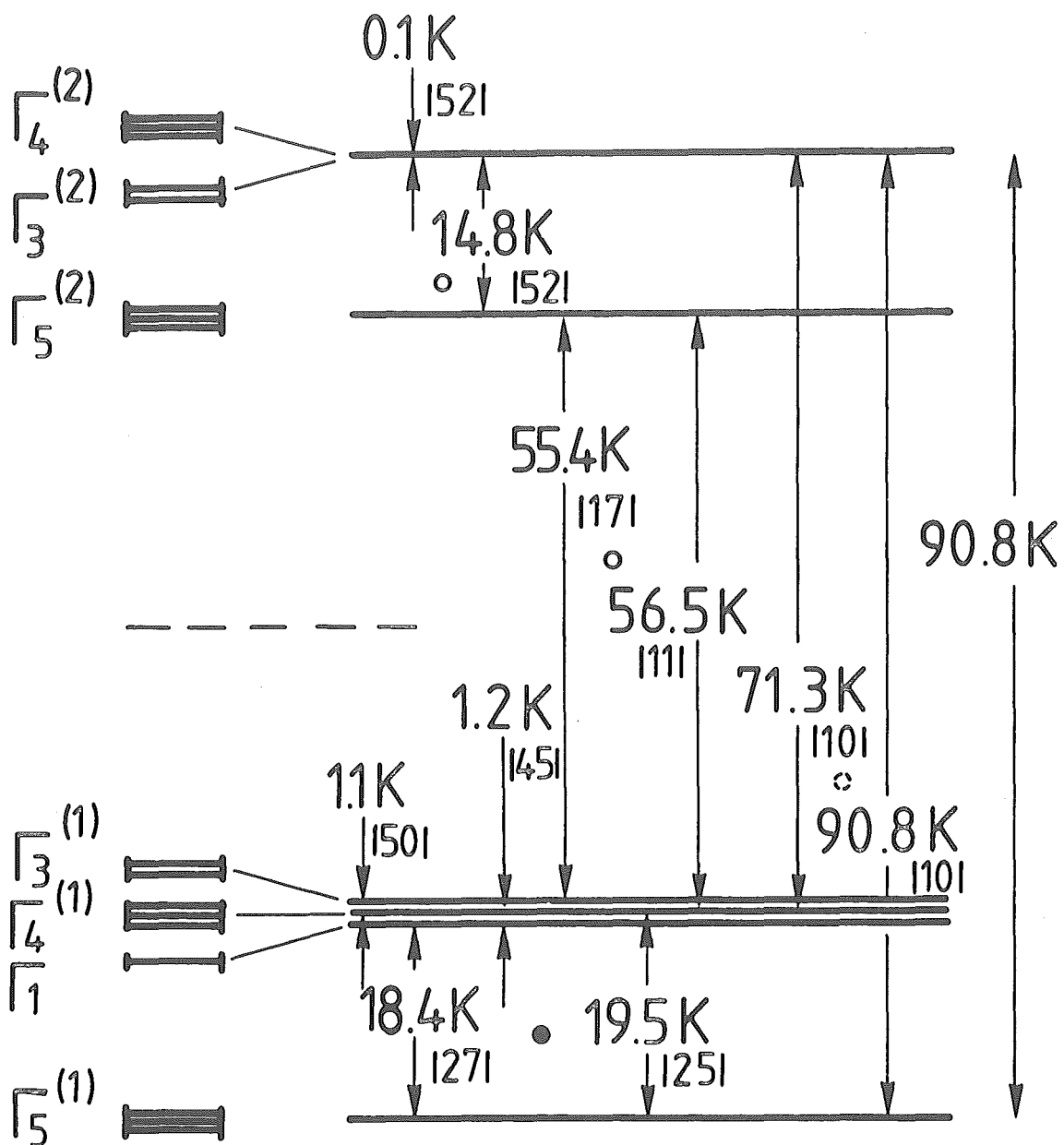
$$W = 0.246 \pm 0.02 \text{ K}$$



$$|I| = \langle \Gamma_i | J | \Gamma_j \rangle^2$$

$$x = 0.44 \pm 0.03$$

$$W = -0.161 \pm 0.007 \text{ K}$$



$$I_i = |\langle \Gamma_i | J_\perp | \Gamma_j \rangle|^2$$

$$x = -0.32 \pm 0.02$$

$$W = 0.17 \pm 0.01 \text{ K}$$

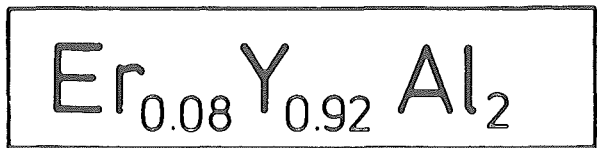
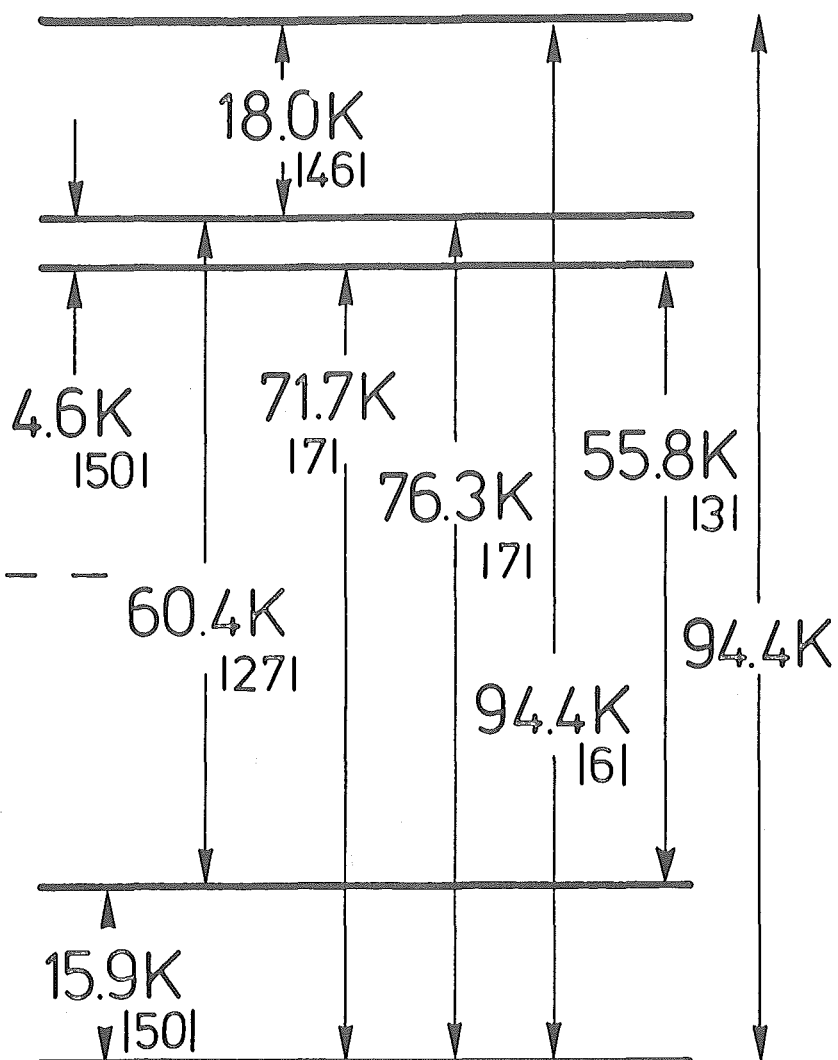
Γ_7

$\Gamma_8^{(1)}$

Γ_6

$\Gamma_8^{(2)}$

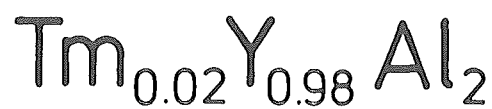
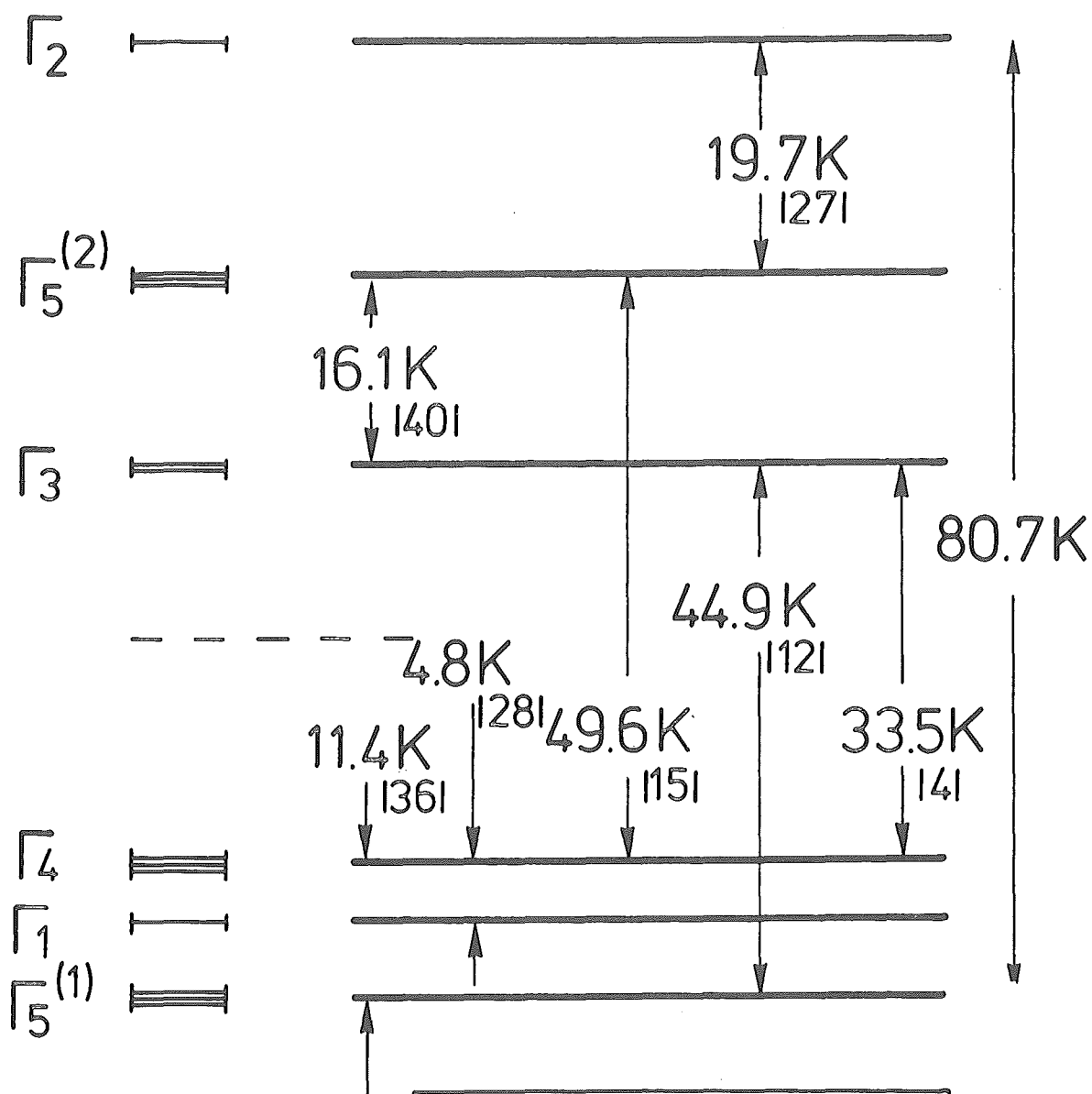
$\Gamma_8^{(3)}$



$$|I| = |\langle \Gamma_i | J_{\perp} | \Gamma_j \rangle|^2$$

$$x = -0.30$$

$$W = -0.24K$$



$$I = |K \Gamma_i | J_{\perp} | \Gamma_j \rangle|^2$$

$$x = 0.51 \pm 0.02$$

$$W = 0.42 \pm 0.03K$$

8. Diskussion

8.1. Systematik der Kristallfeldparameter

Um die CF miteinander vergleichen zu können, sind in den Abb.53 für $SE_{xY_{1-x}}Pd_3$ und Abb.54 für $SE_{xY_{1-x}}Al_2$ zusammenfassend die Größen $A_4 a_0^7$ und $A_6 a_0^7$ (im folgenden seien nur diese Ausdrücke CFP genannt) gegen die Kernladungszahl Z aufgetragen. Diese Ausdrücke sollten im Gültigkeitsbereich des PCM unabhängig von Z sein (Absch.3.4.2.). Allerdings ist es nicht unwesentlich, ob man dabei den Gitterparameter a_0 des vollen Compounds (●) oder der verdünnten Legierung (○) einsetzt. Da aber die CF-Aufspaltung durch die lokale Geometrie der bzgl. eines SE-Ions umgebenen Nachbarladungen bestimmt ist, ist auch der lokale Gitterparameter entscheidend. Der lokale Gitterparameter wird aber näher an dem des vollen Compounds als an dem der Legierung liegen, da sich das Gitter auch lokal auf die Verunreinigung (SE-Atom) einstellen wird. Aus diesem Grund kommen wahrscheinlich die CFP mit den Gitterparametern a_0 der vollen Compounds den wahren Werten am nächsten.

Die bisher bekannten CFP der vollen Compounds $SEPd_3$ /59/ sind in Abb.53 als ■ eingetragen. Die Ausdehnung dieser Punkte entspricht dem möglichen absoluten Fehler. Abb.54 gibt die CFP für die $SEAl_2$ -Verbindungen an /60,61/.

Die sehr hohe Genauigkeit der CFP der $PrPd_3$ und $NdPd_3$ - Verbindungen läßt sofort erkennen, daß es zumindest für die $SE_{xY_{1-x}}Pd_3$ - Legierungen mit leichten SE-Ionen einen Konzentrationseffekt gibt. Der Effekt läßt sich genauer studieren, wenn man die LLW-Parameter x und W vergleicht.

	x	W(K)
$Pr_{0.05}Y_{0.95}Pd_3$	0.857	3.71
$PrPd_3$	0.86	4.41
$Nd_{0.05}Y_{0.95}Pd_3$	-0.906	1.32
$NdPd_3$	-0.905	1.52

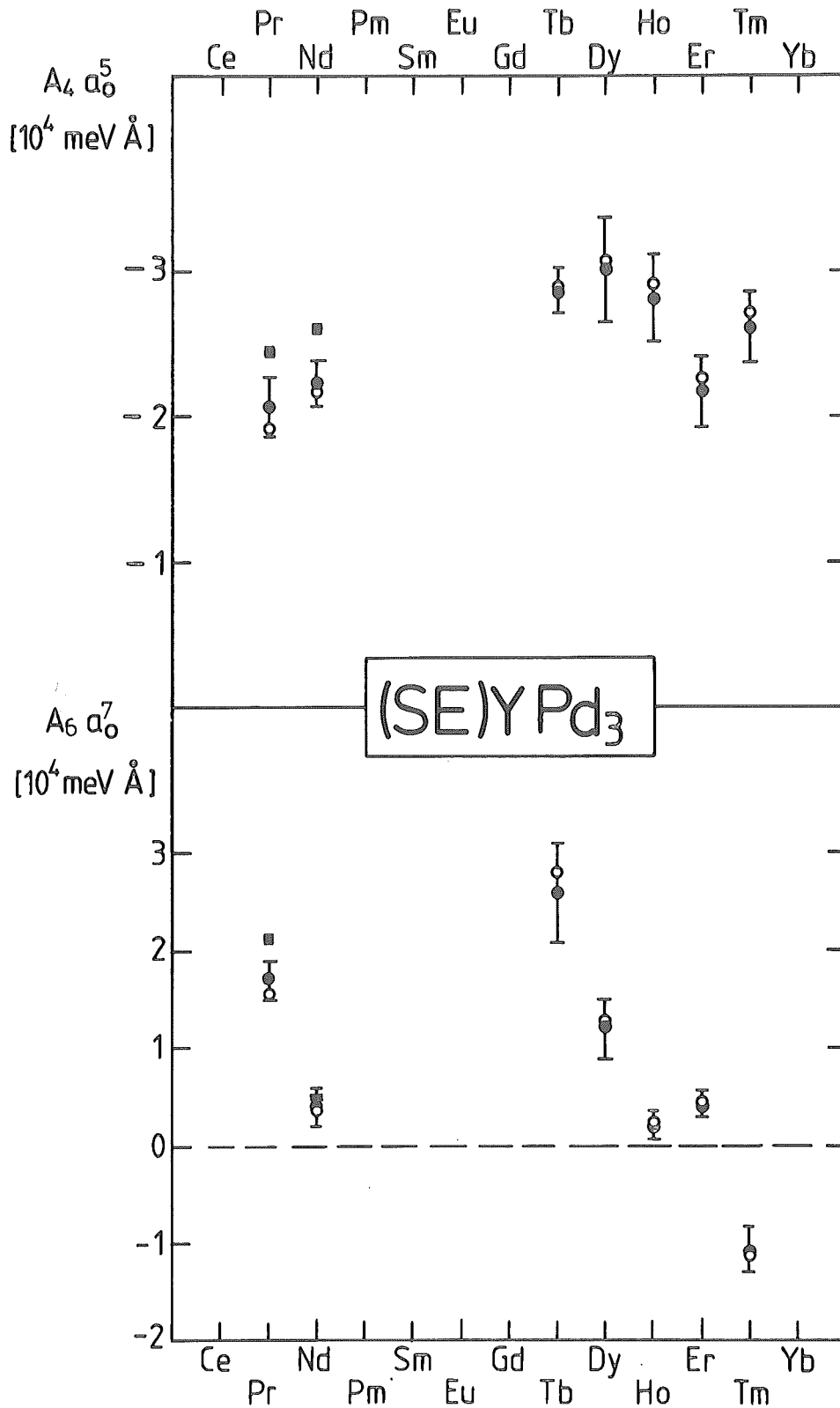


Abb.53 : Kristallfeldparameter 4. und 6. Ordnung
für die $\text{SE}_{1-x}\text{Y}_x\text{Pd}_3$ - Legierungen

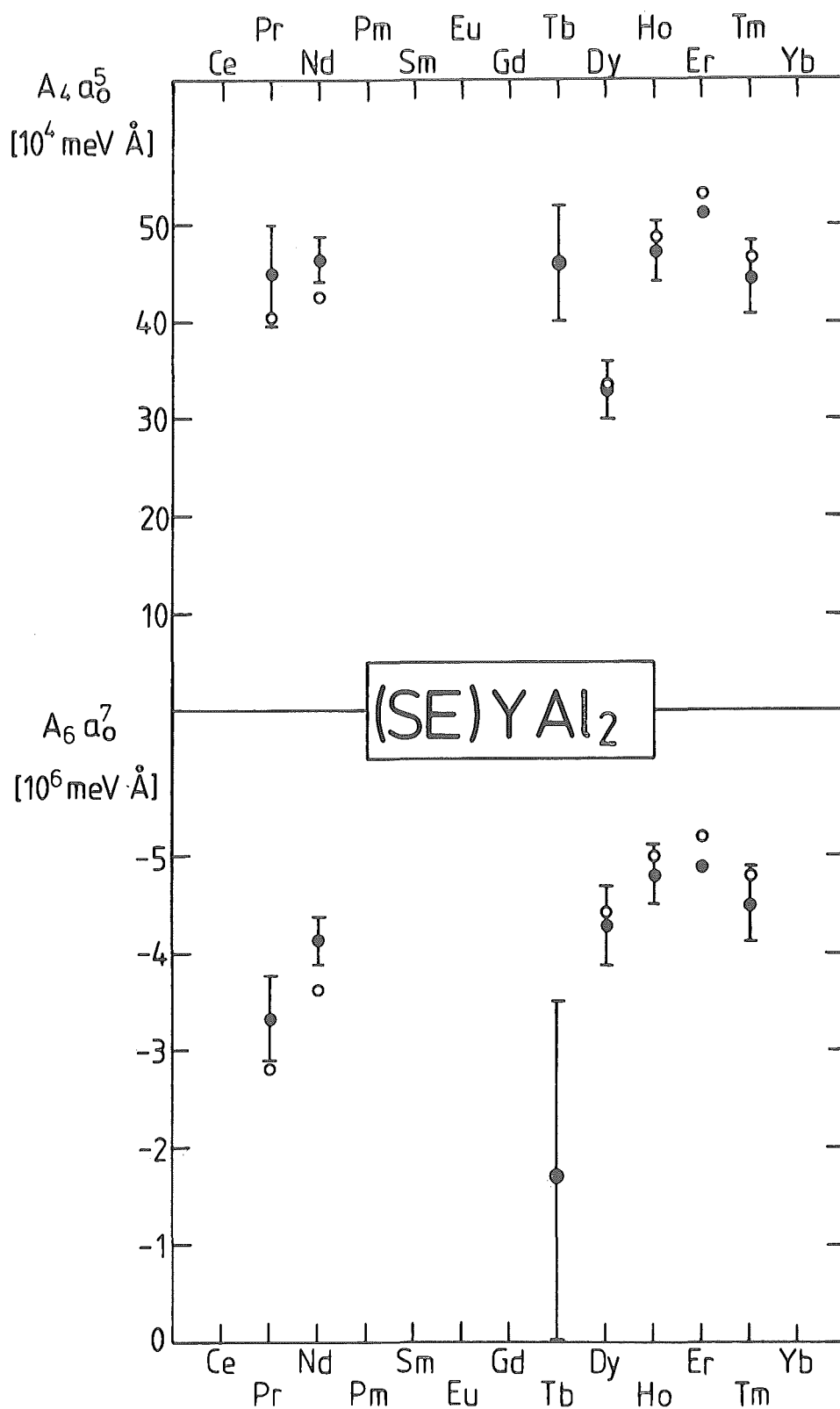


Abb.54 : Kristallfeldparameter 4. und 6. Ordnung
für die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ - Legierungen

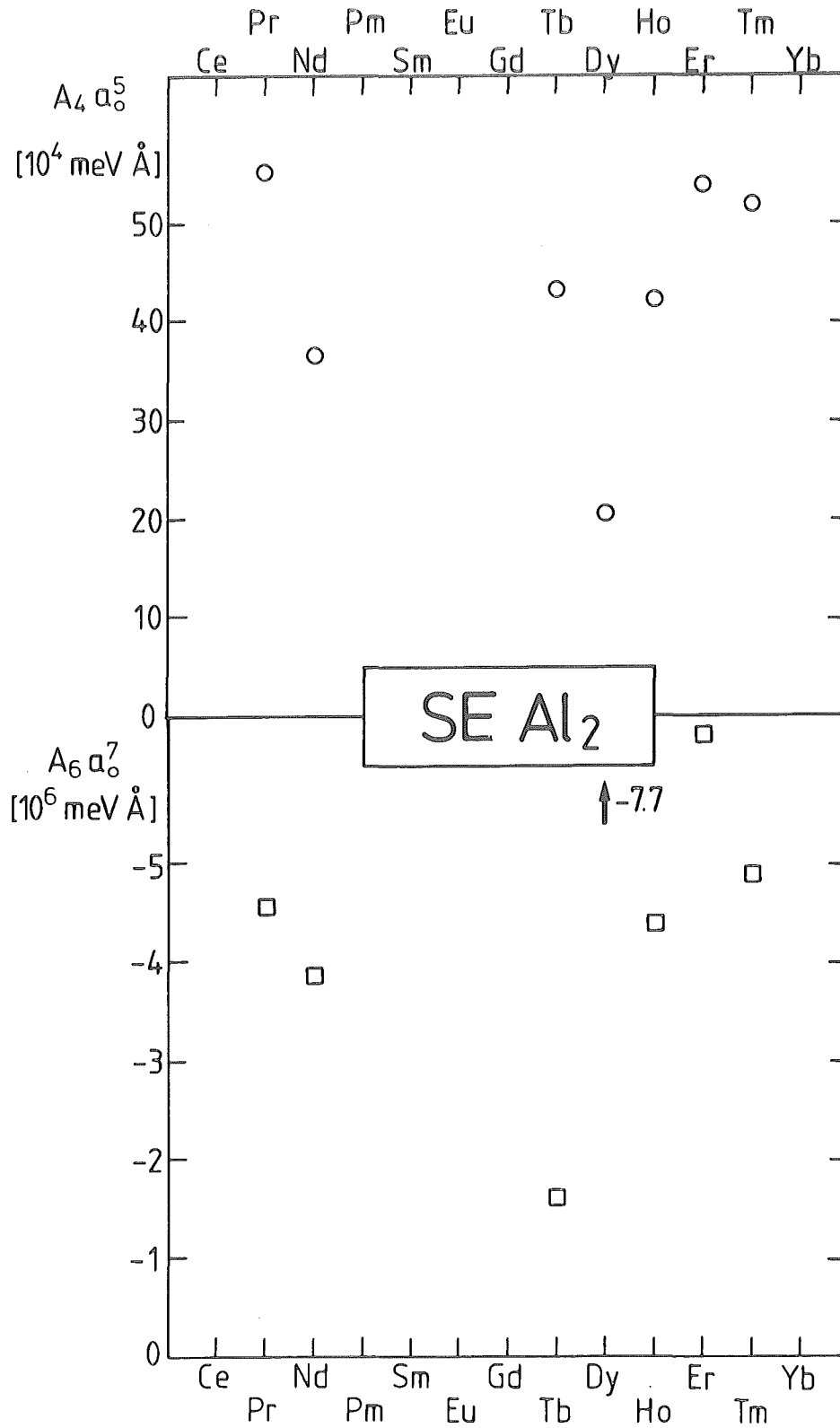


Abb.55 : Kristallfeldparameter 4. und 6. Ordnung
für die $SEAl_2$ - Verbindungen

Der x-Parameter - ein Maß für den Einfluß der beiden Multipolmomente $B_4 F(4)$ und $B_6 F(6)$ - bleibt exakt gleich. Der W-Parameter - ein Maß für die Größe der Aufspaltung - nimmt beim Übergang vom vollen Compound zur 5%igen Verdünnung in beiden Fällen um ca. 15% ab. D.h. die Konzentrationsänderung bewirkt nur eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Aufspaltung, nicht aber eine Änderung in der Konfiguration der Zustände. Eine entsprechend klare Aussage gibt es bei den $SE_{x 1-x} Y_{1-x} Al_2$ - Legierungen nicht. Denn die angegebenen CFP der vollen Compounds (Abb.54) besitzen mit Sicherheit eine relativ große Ungenauigkeit (diesbezügliche Angaben fehlen leider in der Literatur). Wegen der größeren Linienbreite in diesen Legierungen (Absch.8.2.) und der zunehmenden Anzahl der CF-Niveaus bei den schwereren SE-Ionen, lassen sich nämlich die Lagen der CF-Linien, wenn überhaupt, nur sehr schwer bestimmen.

Die nächstliegende und einfachste Möglichkeit die gewonnenen CFP zu interpretieren, ist das PCM. Wie bereits mehrfach erwähnt, erwartet man in diesem Modell konstante $A_4 a_0^5$ und $A_6 a_0^7$ Werte. Diese Konstanz trifft für die gemessenen $SE_{x 1-x} Y_{1-x} Al_2$ - Legierungen (Abb.53) relativ gut zu. Während bei den vollen Compounds eine Systematik nicht erkennbar ist, scheint der Übergang zur Verdünnung die Parameter zu "glätten". Eine Ausnahme bleibt hier $Dy_{0.05} Y_{0.95} Al_2$. Der CFP 4.Ordnung weicht vom Mittelwert, genauso wie bei $DyAl_2$, zu kleineren Werten hin ab. Das spricht aber eindeutig dafür, daß es sich nicht nur um einen Meßfehler handelt, sondern um eine tatsächlich vorhandene Verschiebung, deren Ursache noch im unklaren liegt. Die CFP von $Er_{0.08} Y_{0.92} Al_2$ entstammen der Literatur /58/. Es ist wegen der fehlenden Angabe über die Fehlergenauigkeit nicht möglich zu sagen, ob der CFP 4.Ordnung den einheitlichen Wert von $4.5 \cdot 10^5 \text{ meV } \text{\AA}$ annehmen kann oder nicht. Die CFP 6.Ordnung der $SE_{x 1-x} Y_{1-x} Al_2$ - Legierungen zeigen einen leichten Anstieg der Werte mit zunehmender Kernladungszahl, der mit dem PCM nicht vereinbar ist. Noch deutlicher wird die Abweichung vom PCM bei den $SE_{x 1-x} Y_{1-x} Pd_3$ - Legierungen. Die CFP 4.Ordnung zeigen hier eine deutliche Modulation um einen Mittelwert von ca. $2.5 \cdot 10^4 \text{ meV } \text{\AA}$. Die CFP 6.Ordnung lassen so gut wie keine Systematik erkennen. Der Wert von $Tm_{0.02} Y_{0.98} Pd_3$ nimmt sogar ein umgekehrtes Vorzeichen an; ein Effekt, der mit dem PCM nichts mehr zu tun haben kann.

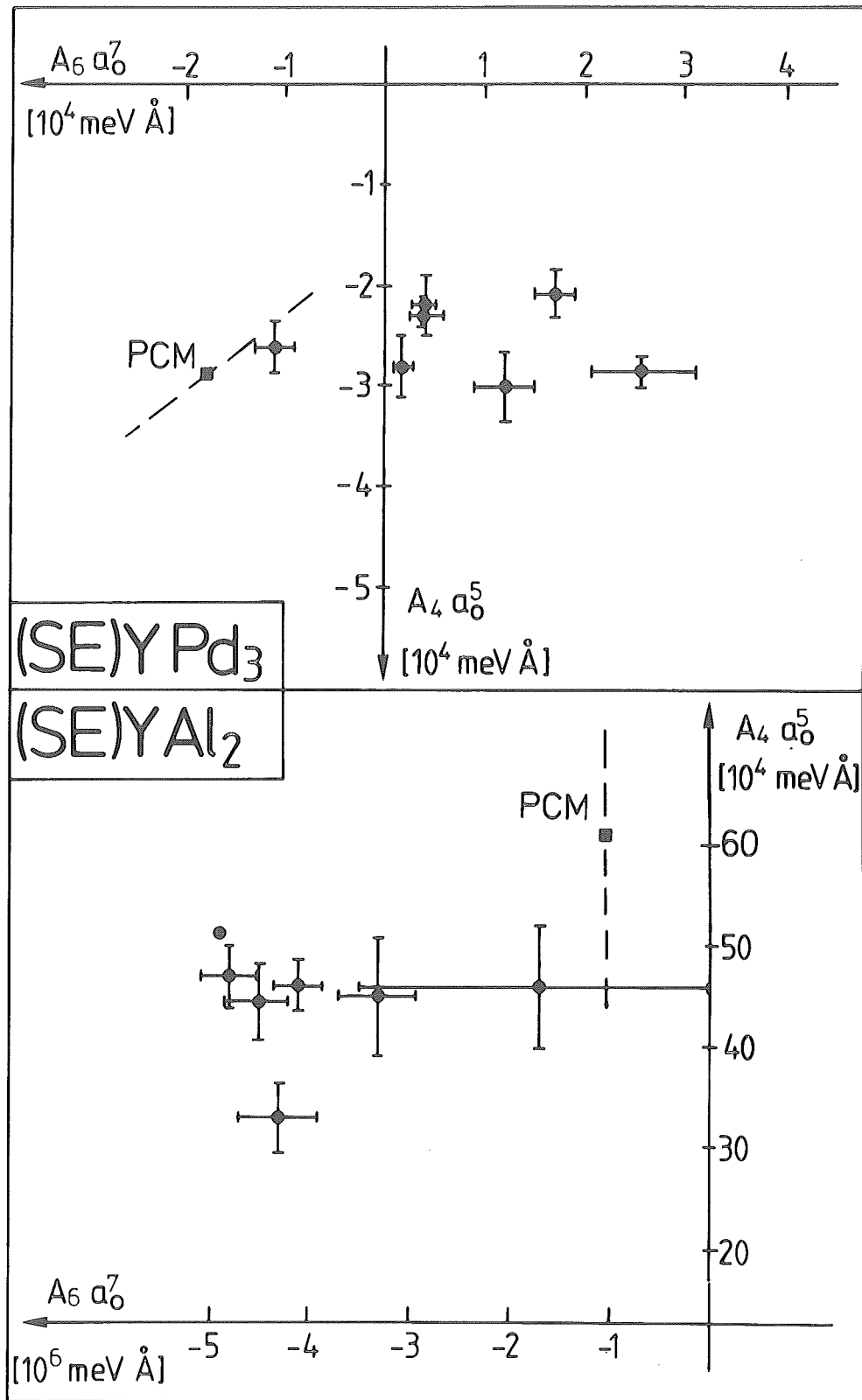


Abb.56 : Lage der verschiedenen SE-Ionen von $SE_{x1-x}Pd_3$ und $SE_{x1-x}Al_2$ in der Ebene aufgespannt durch die CFP 4. und 6. Ordnung

Trotzdem zeigen die Abb.55 und Abb.56, in denen die beiden CFP gegeneinander aufgetragen sind, eindeutig gewisse Häufungspunkte und zwar in beiden Legierungsreihen. Dies deutet zwar wiederum auf eine Gültigkeit des PCM hin, berechnet man aber aus den Werten der Häufungspunkte explizit die Ladungen der Ionen der Verbindung, so ergeben sich folgende Werte

$$\begin{aligned} \text{YPd}_3 : \quad Z_Y &= 7.1 \\ &Z_{\text{Pd}} = 0.56 \\ \\ \text{YAl}_2 : \quad Z_Y &= 13.6 \\ &Z_{\text{Al}} = 8.6 \end{aligned}$$

Solch große Ladungen sind in einem realen Kristall undenkbar. Das reine PCM kann also die gemessenen CFP alleine nicht erklären. Wieweit das PCM wirklich von der Messung entfernt ist, veranschaulichen die Punkte in den Abb.55 und Abb.56. Sie sind die Punkte, die den in etwa erwarteten Ladungen entsprechen.

$$\begin{aligned} \text{YPd}_3 : \quad Z_Y &\approx 3. \\ &Z_{\text{Pd}} \approx 0. \\ \\ \text{YAl}_2 : \quad Z_Y &\approx 3. \\ &Z_{\text{Al}} \approx 0. \end{aligned}$$

Die gestrichelte Linie gibt die Verschiebungsrichtung dieses Punktes an, falls die Ladung Z_{Al} bzw. Z_{Pd} geändert, aber Z_Y beibehalten wird.

Punktladungen an benachbarten Gitterplätzen können also nicht die einzige Ursache der beobachteten CF in den Legierungen sein. Ließe man einen weiteren Effekt zu, der zu CF-Aufspaltungen führen kann, so erwartet man folgendes Verhalten der zugehörigen CFP in Abhängigkeit der SE-Elemente:

1. Es sollte einen für alle Elemente konstanten Beitrag in den CFP geben. Dem entspricht die Verschiebung zwischen PCM und Häufungspunkt in Abb.55 und Abb.56.
2. Es sollten zusätzlich leichte Abweichungen von diesem Beitrag in Abhängigkeit der Elemente auftreten.

Genau dieses Verhalten war das Ergebnis des Absch.3.4.2. (siehe (3.27)), in dem der Einfluß der Leitungselektronen auf die CFP untersucht wurde.

Ob aber das Ergebnis der Messungen tatsächlich auf diese Weise als die Summe beider Effekte (PCM und Leitungselektronen) erklärt werden kann, ist zweifelhaft, denn erstens ist es nicht möglich zu unterscheiden, welchen Beitrag jedes Modell zum konstanten Teil der CFP beisteuert, und zweitens ist nicht auszuschließen, daß in Metallen auch noch andere Effekte solch kleine Änderungen des CFP bewirken können. Insgesamt bleibt also offen, welches Modell welchen Beitrag zu den CFP liefert.

Zum Abschluß sei bemerkt, daß der LLW-Parameter x bei den beiden Legierungsreihen auf folgende Werte beschränkt ist:

$$\begin{aligned} \text{SE}_{x, 1-x} \text{Y}_{1-x} \text{Pd}_3 &: x > 0.85 \quad ! \\ \text{SE}_{x, 1-x} \text{Y}_{1-x} \text{Al}_2 &: x \geq 0.3 \end{aligned}$$

In den $\text{SE}_{x, 1-x} \text{Y}_{1-x} \text{Pd}_3$ - Legierungen dominiert also der $B_4 O_4$ - Term. Daß gewöhnlich die CF-Terme niedrigster Ordnung hauptsächlich die CF-Aufspaltung bestimmen, liegt daran, daß die WW zwischen den Multipolen höherer Ordnung mit zunehmender Entfernung rascher abnimmt als die entsprechende WW zwischen den Multipolen niedrigerer Ordnung. Die besondere Gittersymmetrie in YPd_3 bewirkt eine nochmalige Betonung des Terms 4.Ordnung.

8.2. Linienbreiten der CF-Übergänge

Die weitaus meisten CF-Messungen wurden am D7 in Grenoble durchgeführt (vgl. Absch.6.2. Tabelle 5). Einerseits ließ hier der relativ hohe Neutronenfluß die Messung mehrerer Proben bei 3-6 verschiedenen Temperaturen pro Probe zu. Auf der anderen Seite besitzt das D7 mit $\Gamma/2 = 0.25 \text{ meV} \triangleq 3\text{K}$ eines der schlechtesten Auflösungsvermögen aller benutzten Spektrometer. Da aber die CF-Linienbreiten ebenfalls in dieser Größenordnung lagen und vielfach sogar kleiner waren, ergaben sich stark schwankende Linienbreiten mit hohen Ungenauigkeiten. Über die Temperaturabhängigkeit einzelner CF-Linien läßt sich daher keine Aussage machen. Dazu kommt, daß eine CF-Linie nie über den gesamten Temperaturbereich verfolgt werden konnte. Um aber dennoch wenigstens die Linienbreiten der beiden verschiedenen Legierungen grob gegeneinander abschätzen zu können, sind in Abb.57 und Abb.58 für die verschiedenen Meßtemperaturen

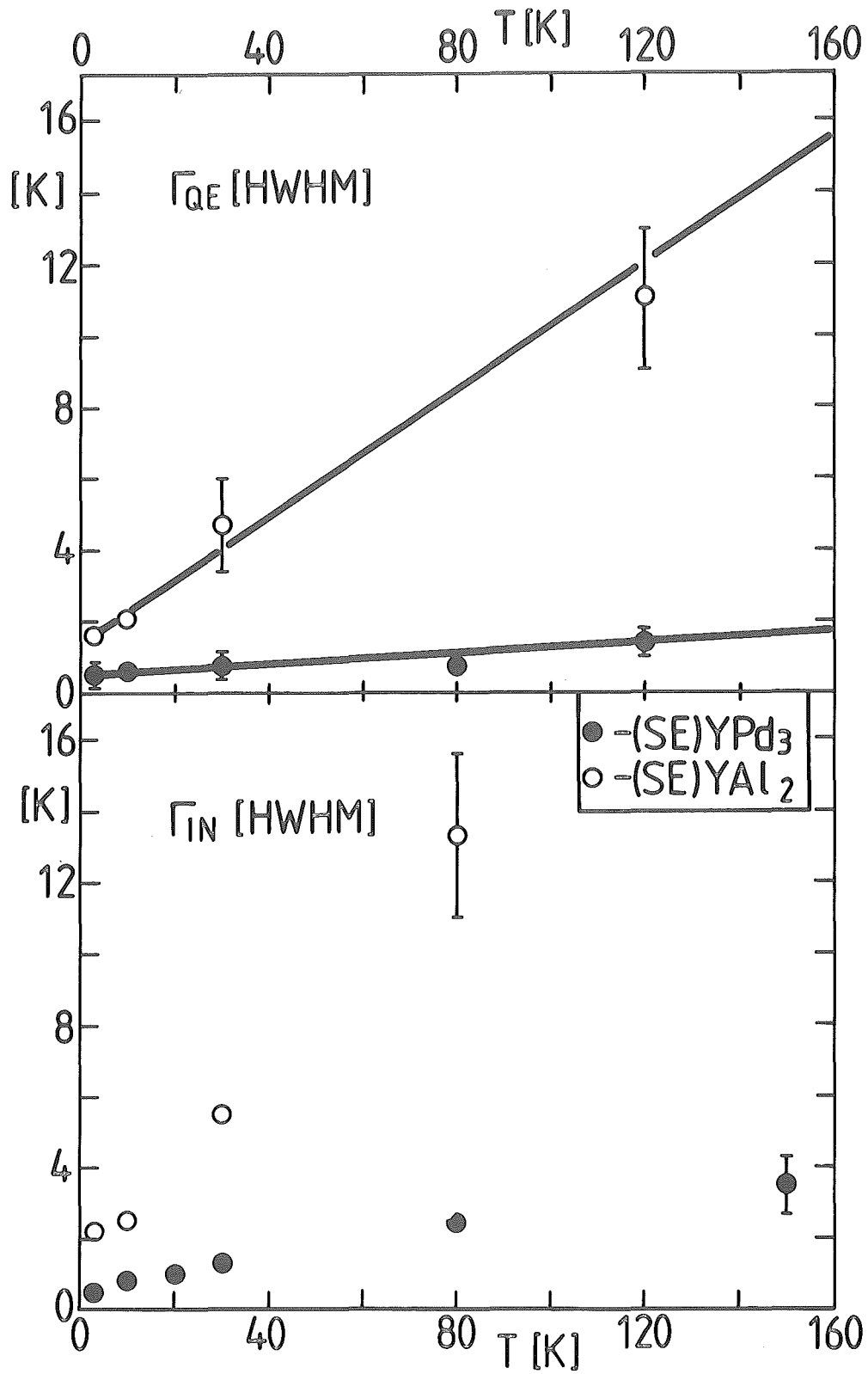


Abb.57+58 : QE- und IN-Linienbreiten für die beiden
Legierungen $SE_xY_{1-x}Pd_3$ und $SE_xY_{1-x}Al_2$

die Mittelwerte der QE- und IN - Linienbreiten aller beobachteten CF-Linien aufgetragen. D.h. gemittelt wurde sowohl über die beobachteten Linien einer Legierung, als auch über alle gemessenen Legierungen.

Wenn auch die IN-Linienbreiten etwas genauer meßbar waren - QE-Linien Γ_{QE} sind bei geringer Linienbreite schlecht von der elastischen Linie und bei hohen Temperaturen nur schwer von solchen IN-Linien zu trennen, die nur eine geringe Übergangsenergie (0-5K) besitzen, da sie dann gemäß Absch.4.2. mit diesen verschmelzen - , so stellen sie aber nur eine Faltung der Linienbreiten zweier CF-Zustände dar. Die QE-Linienbreiten beschreiben hingegen direkt die Linienbreiten einzelner CF-Zustände, bzw. in Abb.57 den entsprechenden Mittelwert aller Zustände. Die nun folgenden Überlegungen beziehen sich daher auf die QE-Linienbreiten.

Die QE-Restlinienbreiten werden bei dominierender RKKY-WW abgeschätzt aus den magn.Ordnungstemperaturen der zugehörigen Legierungen (Absch. 4.2.). Da zu vermuten ist, daß diese WW in den $SE_xY_{1-x}Al_2$ klar dominiert, kann man annehmen, daß die QE-Restlinienbreite (sie beträgt nach Abb.57 etwa 1.8K) dieses Ursprungs ist. Sie sollte mit zunehmender Verdünnung der SE-Ionen weiter abnehmen. Ähnliche Interpretationen lassen die $SE_xY_{1-x}Pd_3$ - Legierungen nicht zu. Die magn. Ordnungstemperaturen liegen hier in mK-Bereich (Absch.6.1.). Außerdem sind die betragsmäßig kleinen Linienbreiten bei tiefen Temperaturen wegen der eingangs beschriebenen Problematik mit großen relativen Fehlern behaftet. Das läßt QE-Restlinienbreiten zu, die zwischen 0 und 1K liegen können. Die Temperaturabhängigkeit der QE-Linienbreite läßt sich praktisch kaum ermitteln. Theoretisch ist sie eine Mittelung über die Abhängigkeiten gemäß Abb.17 über jede Kombination von zwei CF-Niveaus. Man erwartet daher alles in allem ein korringaähnliches Verhalten analog zu (4.10). Das bedeutet, daß wegen (4.6) und (4.7)

$$\frac{d\Gamma_{QE}}{dT} \sim T_c, T_N$$

ist. Das Verhältnis der Steigungen der Korringageraden sollte also im wesentlichen auch das Verhältnis der magn. Ordnungstemperaturen der vollen Compounds $SEPd_3$ und $SEAl_2$ widerspiegeln. Dieses Verhältnis würde nach Abb.24 und Abb.28 für Gd einen Faktor 25 betragen. Das Verhältnis der beiden gemessenen Steigungen liegt wegen der Ungenauigkeiten irgendwo zwischen 10 und 15 . Der theoretische Wert wird

damit zwar nicht erreicht, für sich gesehen bedeutet aber der experimentelle Wert einen offensichtlich drastischen Unterschied der Linienbreiten zwischen beiden Systemen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß durch die absolute Größe der QE-Linienbreiten der $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen die Eigenschaft dieser Legierung, nämlich die eines nahezu idealen "CF-only"-Systems, noch einmal ganz deutlich wird.

8.3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Neutronenstreuung die CF-Aufspaltungen der SE-Ionen in Metallen im Limes vernachlässigbarer Ion-Ion-WW gemessen. Für die untersuchten Substanzen $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ und $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ (SE = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm ; $x \approx 0.05$) konnten hierzu eindeutig Lagen in den zugehörigen LLW-Schemata gefunden werden. Nicht gemessen wurden die Legierungen mit den Elementen Ce, Sm, Eu, Gd und Yb, da sie entweder einen zu hohen Absorptionswirkungsquerschnitt aufwiesen oder die entsprechende Legierung ein schon zuvor bekanntes zwischenvalentes Verhalten zeigt.

Alle nicht CF-artigen WW sind in den beiden verschiedenen Legierungen stark unterdrückt. In $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ können sie sogar als vernachlässigbar gering angesehen werden, weil

- a) diese WW bereits im vollen Compound SEPd_3 keine nennenswerten Einflüsse mehr haben,
- b) durch den Übergang zur Verdünnung die Stärke der WW nochmals reduziert wird.

Diese Situation läßt sich besonders an den Linienbreiten der gemessenen CF-Linien ablesen. Ihr Betrag, die QE-Restlinienbreite und die Korringasteigung sind für die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ - Legierungen sehr gering. Die entsprechenden Werte für die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen liegen nochmals eine Größenordnung darunter. Das ist die Voraussetzung für ein nahezu freies Ionenverhalten der SE-Elemente in diesen Legierungen, das praktisch nur noch durch die intrinsischen, elektrischen Felder gestört wird. Das Ergebnis sind fast ungestörte CF-Niveaus. Diese Umstände ließen erstmalig eine Systematik der CFP in Metallen erkennen. Im Gegensatz zu den

Isolatoren konnte nachgewiesen werden, daß nicht allein Punktladungen im Sinne des PCM die Quellen der CF und damit der Systematik sein können. Es bleibt offen, inwieweit Leitungselektronen oder andere bisher vernachlässigte Effekte in dieser Systematik eine Rolle spielen.

Die Gesamt-CF-Aufspaltungen (QAS) liegen alle im Bereich von 45 - 175K . Sie sind bei den leichten SE-Elementen erwartungsgemäß größer als bei den schweren. Bei den $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen konnte ein Konzentrationseffekt nachgewiesen werden, der bei einer Verdünnung auf ca. 5% eine Reduktion der CF-Aufspaltung des vollen Compounds SEPd_3 um etwa 15% bewirkt. entsprechende Aussagen über die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ - Legierungen können zur Zeit wegen mangelnder Genauigkeiten der SEAl_2 -CFP nicht gemacht werden.

Die schon in früheren Jahren geäußerte Vermutung, daß im Kubischen der CFP-Term 4.Ordnung ($\text{B}_4 \cdot \text{O}_4$) i.a. dominiert, konnte in beiden Legierungen bestätigt werden. Das gilt vor allem für die $\text{SE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ - Legierungen.

Anhang A :

Es soll ein Verfahren besprochen werden, das es ermöglicht, aus den Werten des magn. Formfaktors eines SE-Ions direkt die Radialwellenfunktion der 4f-Schale zu berechnen.

Wegen der LS-Kopplung in der 4f-Schale ist der magn. Formfaktor nicht einfach die Fouriertransformation der 4f-Ladungsverteilung. Stassis & Deckman / 5 / zeigten vielmehr, daß unter Einschluß relativistischer Korrekturen der magn. Formfaktor für die elastische Streuung folgende Form hat:

$$F(\underline{q}) = - \frac{2}{g M_J} \sum_k \left(\frac{2}{k(k+1)} \right)^{1/2} P'_k(\cos \Theta) * \langle \alpha_{JM_J/T_{km}}^{(m)} / \alpha_{JM_J} \rangle \quad k = 1, 3, 5, 7 \quad (1)$$

mit

g - Landefaktor

$P'_k(\cos \Theta)$ - 1. Ableitung des k -ten Legendre-Polynoms

Θ - $\angle(\underline{q}, \text{Quantisierungsachse der 4f-Schale})$

und gewissen reduzierten Matrixelementen $\langle \alpha_{JM_J/T_{km}}^{(m)} / \alpha_{JM_J} \rangle$.

Für den wichtigen Fall eines gesättigten 4f-Momentes ($M_J = \pm J$) gilt

$$\langle \alpha_{J \pm J/T_{km}}^{(m)} / \alpha_{J \pm J} \rangle = \alpha_k \cdot (\bar{j}_{k-1} + \beta_k \cdot \bar{j}_{k+1}) \quad (2)$$

$$k = 1, 3, 5, 7$$

$$\beta_7 = 0$$

α_k, β_k - Konstanten tabelliert in /63/ Tabelle 4

$$\bar{j}_k = \int_0^\infty R_{4f}^2(r) \cdot j_k(qr) dr / \int_0^\infty R_{4f}^2(r) dr \quad (3)$$

j_k - sphärische Besselfunktionen k -ter Ordnung

Gewöhnlich finden Experimente mit elast. Streuung und polarisierten Neutronen unter der Bedingung $\Theta = 90^\circ$ statt, d.h.

$$P'_k(\cos \Theta) = P'_k(0) = (-1)^{(k-1)/2} \cdot \frac{k [(k-1)!]}{\{[(k-1)/2]!\}^2 \cdot 2^{k-1}}$$

Damit ergeben sich für den Ausdruck $\sqrt{\frac{2}{k(k+1)}} \cdot P'_k(0)$ folgende Werte

k	1	3	5	7
$\sqrt{\frac{2}{k(k+1)}} \cdot P'_k(0)$	1	$-\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8} \cdot 15$	$-\frac{15}{96} \cdot 7$

Steinsvoll et al /62/ zeigten, daß die Unterschiede bzgl. des magn. Formfaktors nur sehr gering sind, falls man mit polarisierten oder unpolarisierten Neutronen mißt. Alle nun folgenden Ergebnisse sind also unter dieser Einschränkung auch auf Messungen mit unpolarisierten Neutronen übertragbar.

Zur Berechnung der Integrale in (3) mache man analog zu Freeman & Watson (siehe (2.5)) den Ansatz

$$R_{4f}^2(r) = \sum_{i=1}^4 C_i \cdot r^4 \cdot \exp(-Z_i r) \quad (4)$$

$$\int_0^{\infty} R_{4f}^2(r) \cdot dr = 1$$

Dieser Ansatz führt wegen (3) auf Integrale der Form

$$\int_0^{\infty} r^n \cdot \exp(-a r) \cdot \sin(qr) \cdot dr = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n} \left(\frac{q}{a^2+q^2} \right)$$

$$= n! \cdot \left(\frac{a}{a^2+q^2} \right)^{n+1} \cdot \sum_{\nu=0}^r (-1)^{\nu} \binom{n+1}{2\nu+1} \left(\frac{q}{a} \right)^{2\nu+1}$$

$$r = \left[\frac{n}{2} \right]$$

$$\int_0^{\infty} r^n \cdot \exp(-a r) \cdot \cos(qr) \cdot dr = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n} \left(\frac{a}{a^2+q^2} \right)$$

$$= n! \cdot \left(\frac{a}{a^2+q^2} \right)^{n+1} \sum_{\nu=0}^r (-1)^{\nu} \binom{n+1}{2\nu} \left(\frac{q}{a} \right)^{2\nu}$$

$$r = \left[\frac{n+1}{2} \right]$$

mit $a = Z_i + Z_j$. Damit ergibt sich

$$\bar{J}_0 = \frac{\sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{a^7 - 7a^5 q^2 + 7a^3 q^4 - a q^6}{(a^2+q^2)^8}}{\sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{1}{a^9}}$$

$$\bar{J}_2 = \frac{2}{7} \frac{\sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{21a^5 q^2 - 30a^3 q^4 + 5a q^6}{(a^2+q^2)^8}}{\sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{1}{a^9}}$$

$$\bar{j}_4 = \frac{8}{7} \sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{11a^3 q^4}{(a^2+q^2)^8} - \frac{3aq^6}{8} \bigg/ \sum_{i,j}^4 C_i C_j \frac{1}{a^9}$$

$$\bar{j}_6 = 16 \sum_{i,j}^4 C_i C_j \cdot \frac{aq^6}{(a^2+q^2)^8} \bigg/ \sum_{i,j}^4 C_i C_j \frac{1}{a^9}$$

(1) lässt sich mit (2) etwas einfacher schreiben als

$$F(\underline{q}) = \bar{j}_0 + \gamma_2 \cdot \bar{j}_2 + \gamma_4 \cdot \bar{j}_4 + \gamma_6 \cdot \bar{j}_6 \quad (5)$$

mit den Konstanten $\gamma_2, \gamma_4, \gamma_6$, die sich aus den α_k, β_k und obiger Tabelle berechnen lassen.

Beispiel : Nd^{3+} :

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= 1113/572 \\ \gamma_4 &= 7525/37752 \\ \gamma_6 &= 10295/100672 \end{aligned}$$

In dieser Notation lässt sich (5) schreiben als

$$F(q) = \sum_{i,j}^4 C_i' C_j' \cdot a_{ij}' / (1+a_{ij}'^2)^8 \cdot \sum_{k=0}^3 s_k a_{ij}'^{2k} \sum_{i,j}^4 C_i' C_j' \frac{1}{a_{ij}'^9}$$

$$F(0) = 1 \quad (6)$$

$$C_k' = C_k / q^4 \quad k = 1, 2, 3, 4$$

$$a_{ij}' = a / q$$

$$s_0 = -1 + \frac{10}{7} \cdot \gamma_2 - \frac{24}{7} \cdot \gamma_4 + 16 \cdot \gamma_6$$

$$s_1 = 7 - \frac{60}{7} \cdot \gamma_2 + \frac{88}{7} \cdot \gamma_4$$

$$s_2 = -7 + 6 \cdot \gamma_2$$

$$s_3 = 1$$

D.h. mit (6) lassen sich durch einen Fit an die gemessenen magn. Formfaktoren die 8 Parameter der Radialwellenfunktion R_{4f} (siehe (4)) direkt bestimmen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens und den relativistischen magn. Formfaktoren von Stassis et al /63/ konnten in dieser Arbeit die relativistischen Radialwellenfunktionen R_{4f} der SE-Ionen bestimmt werden.

Anhang B :

Das Problem in einer etwas verallgemeinerten Form ist das folgende:

Hat der CF-Operator die Form

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^n B_i \cdot O_i = \sum_{i=1}^n B_i \cdot F(i) \cdot \bar{O}_i =: \sum_{i=1}^n b_i \cdot \bar{O}_i$$

so ist in Erweiterung des LLW-Formalismus eine Transformation gesucht, die die n unbeschränkten Größen b_i in nur eine unbeschränkte Größe W und weitere $n-1$ Größen x_i überführt, wobei jede der Größen x_i auf das Intervall $] -1, 1]$ beschränkt sein soll.

Beh. : Die Transformation

$$\begin{aligned} W &= \text{sign}(b_n) \cdot \sum_{i=1}^n |b_i| \\ x_i &= b_i / W \end{aligned} \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (1)$$

erfüllt diese Bedingungen.

Bew. : trivial da $|W| \geq |b_i|$ für $i = 1, \dots, n$ ●

Beh. : Die Umkehrtransformation lautet

$$\begin{aligned} b_i &= x_i \cdot W \\ b_n &= (1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i|) \cdot W \end{aligned} \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (2)$$

und $1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i| \geq 0$

Bew. : Aus (1) folgt

$$\text{sign}(W) = \text{sign}(b_n) \quad (3)$$

also

$$\begin{aligned} W &= \text{sign}(W) \sum_{i=1}^n |b_i| \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^{n-1} |x_i| + \left| \frac{b_n}{W} \right| &= 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |b_n| = |W| \cdot \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i|\right)$$

also $1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i| \geq 0$ und wegen (3)

$$b_n = \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i|\right) \cdot W$$

Bemerkung :

Die Größe $x_n := 1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i|$ ist auf das Intervall $[0, 1]$

beschränkt. Denn wegen $|W| \geq |b_n|$ nach (1) folgt aus (2)

$$1 - \sum_{i=1}^{n-1} |x_i| \leq 1.$$

Anhang C :

Diagramme zur Berechnung der LLW-Parameter x und W im kubischen Gitter aus den gemessenen CF-Übergängen und deren Intensitäten für die verschiedenen Gesamtdrehimpulse J

- OBERES DIAGRAMM :

CF-Übergangsmatrixelemente (Nichtdiagonalelemente)

$$\left| \langle \Gamma_i / J_z / \Gamma_j \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle \Gamma_i / J_{\perp} / \Gamma_j \rangle \right|^2 \quad \text{als Funktion von } x \text{ (LLW) (nach Birgenau /53/)}$$

- MITTLERES DIAGRAMM :

CF-Aufspaltung des normierten CF-Operators

$$x \cdot \frac{0}{F(4)} + (1 - |x|) \cdot \frac{0}{F(6)}$$

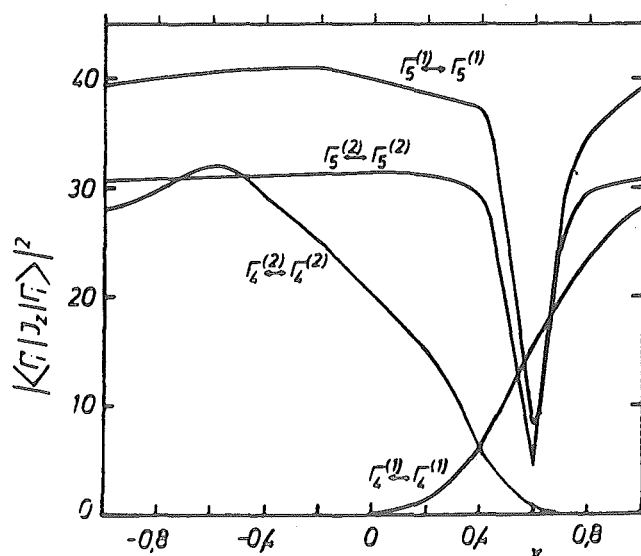
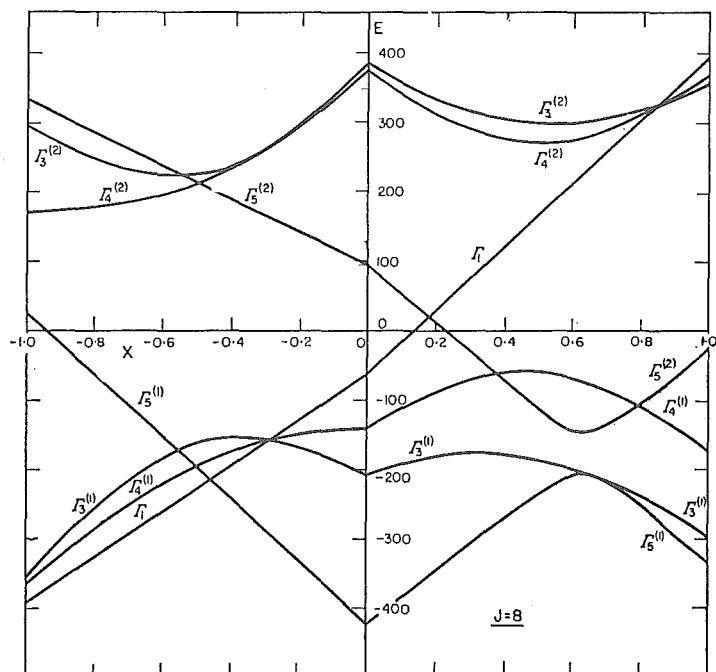
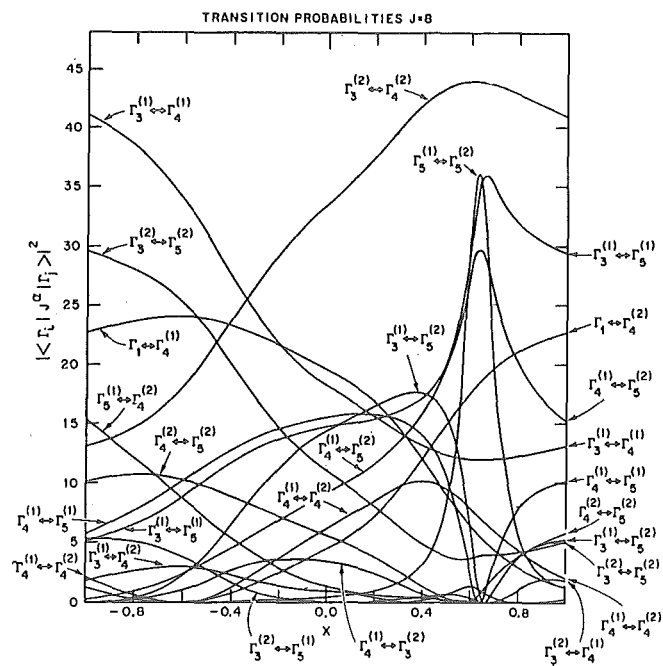
als Funktion von x (LLW) (nach LLW /17/)

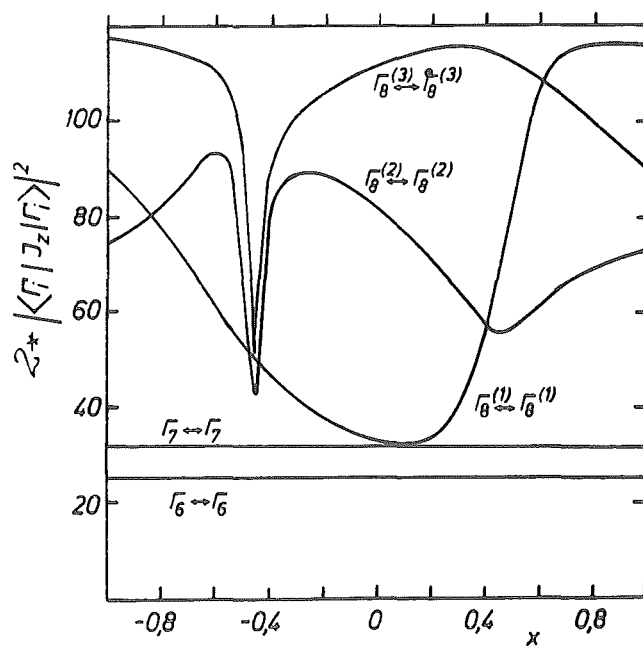
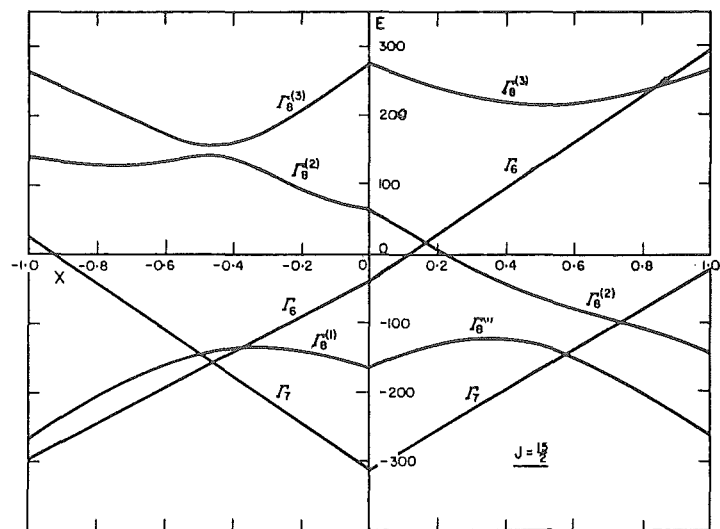
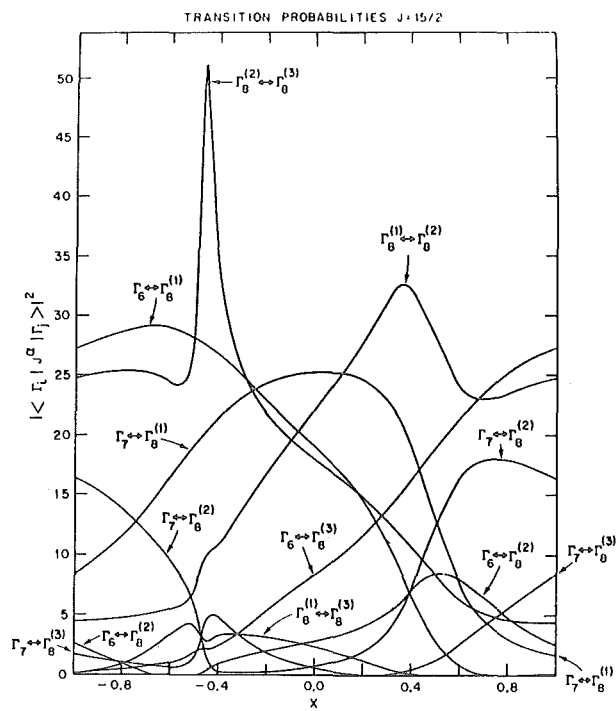
- UNTERES DIAGRAMM :

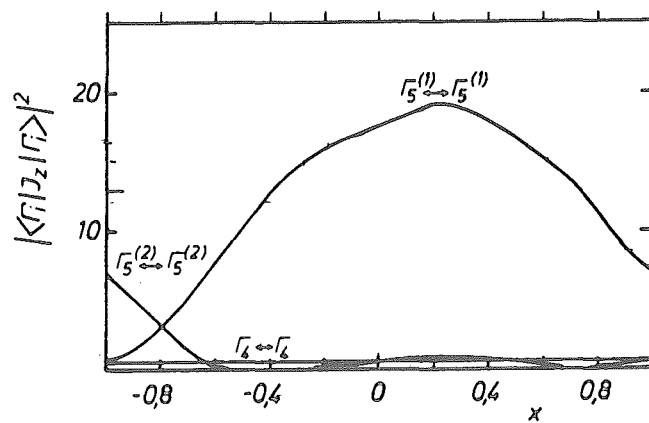
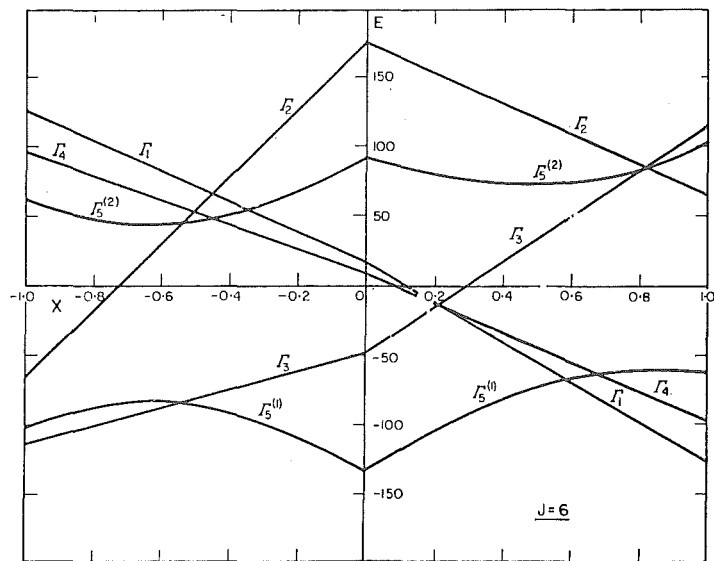
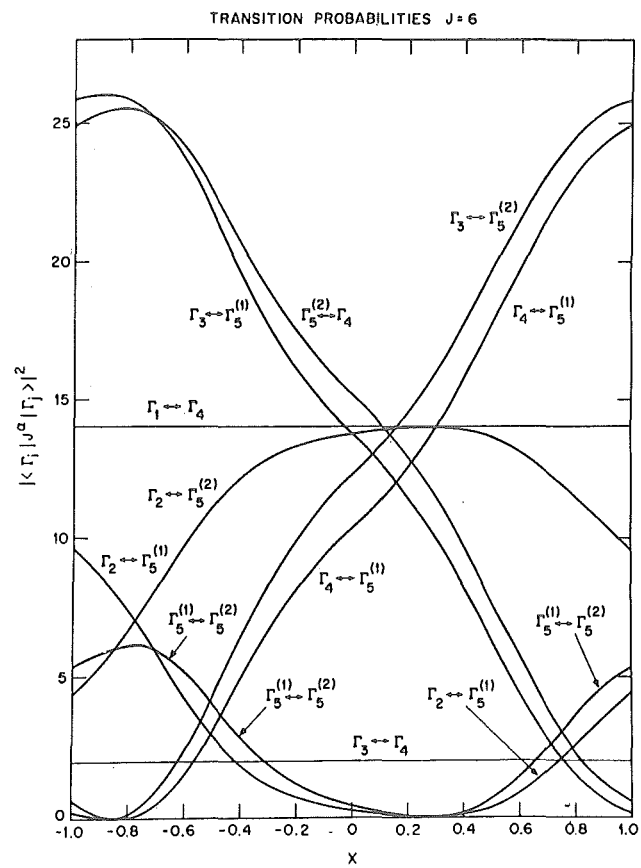
CF-Übergangsmatrixelemente (Diagonalelemente)

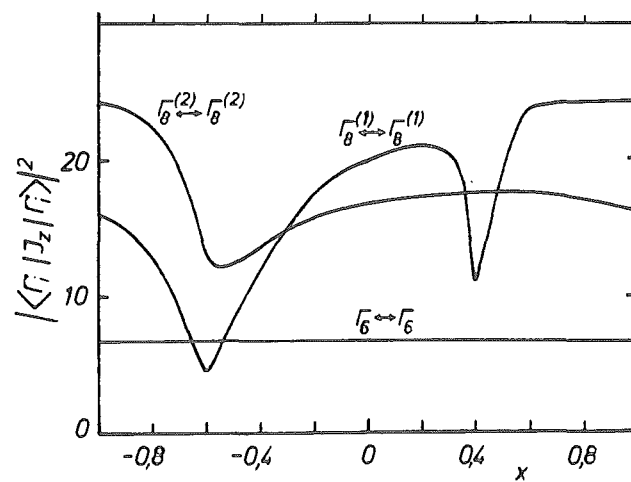
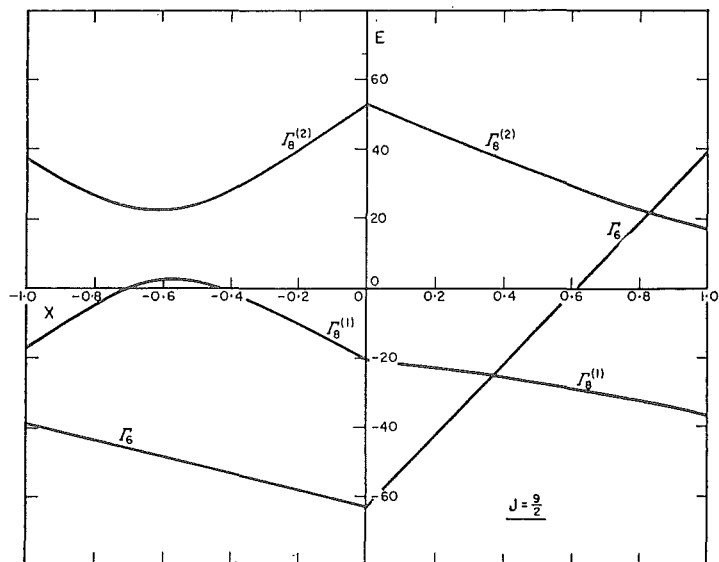
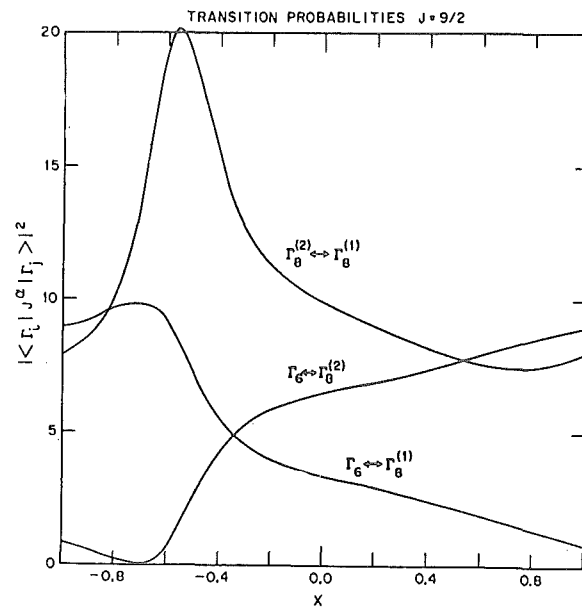
$$\left| \langle \Gamma_i / J_z / \Gamma_i \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle \Gamma_i / J_{\perp} / \Gamma_i \rangle \right|^2 \quad \text{als Funktion von } x \text{ (LLW) (nach Happel /54/)}$$

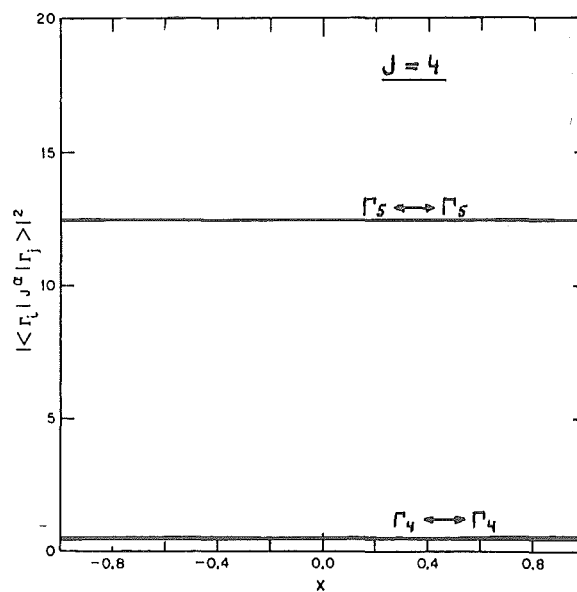
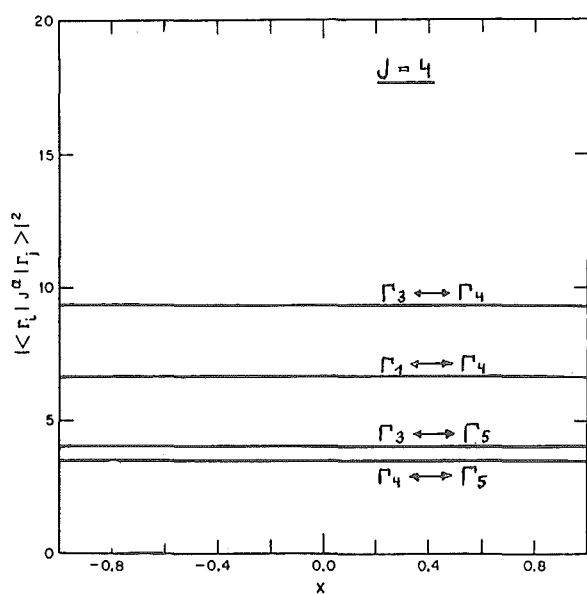
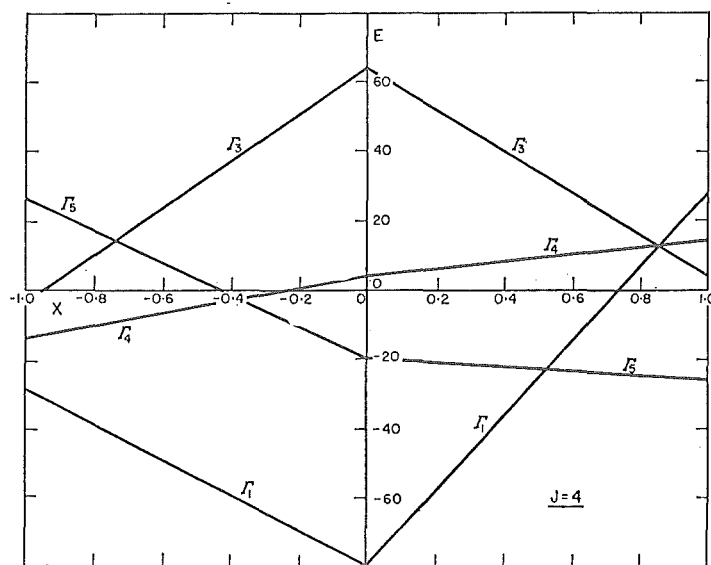
Eine Anleitung zum Gebrauch dieser Diagramme findet man in Absch.5.2.

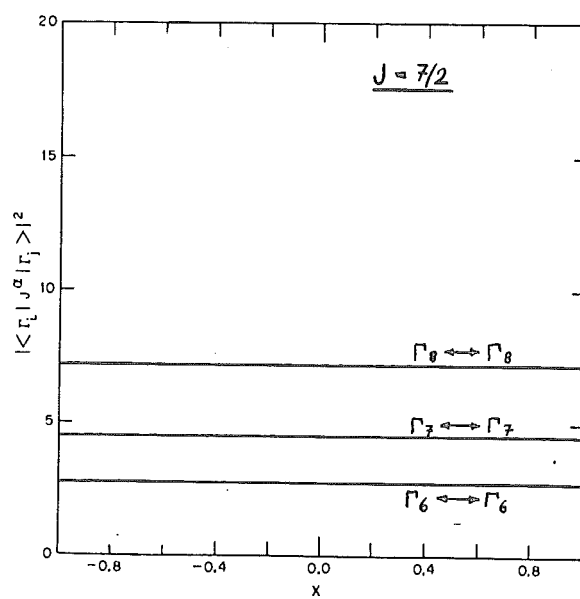
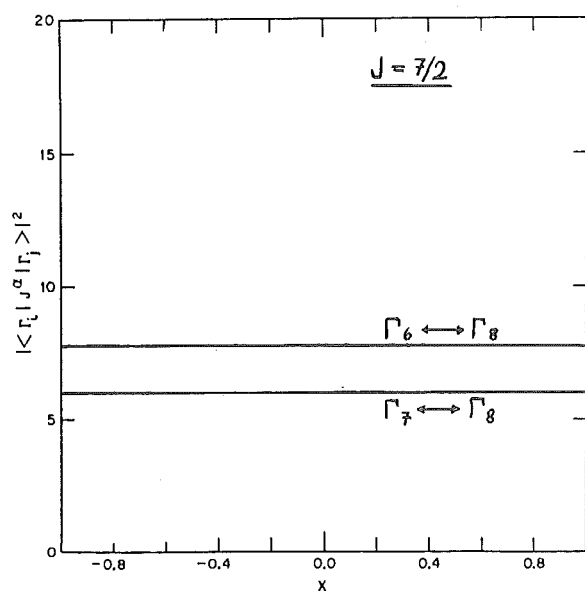
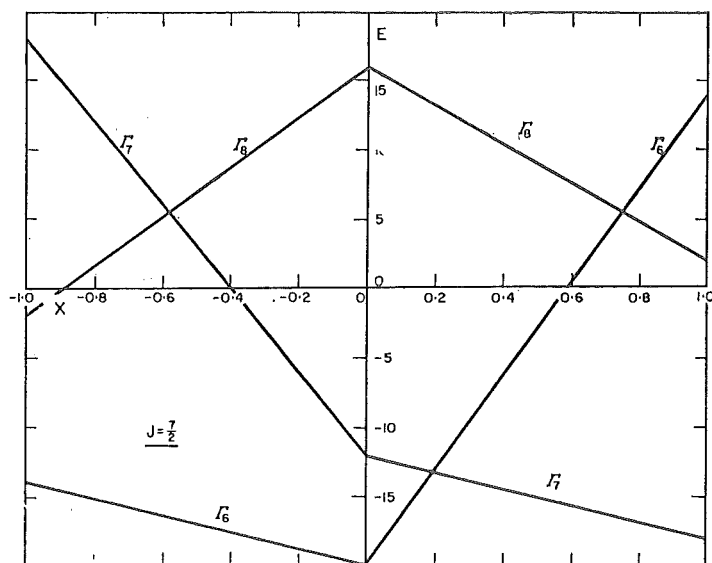












Literaturverzeichnis

- /1/ M.Goeppert Mayer: Phys.Rev. 60, 184 (1941)
- /2/ A.J.Freeman, R.E.Watson: Phys.Rev. 127, 2058 (1962)
- /3/ C.Stassis, G.R.Kline: Phys.Rev. B13, 3916 (1976)
- /4/ J.Sievers: Diplomarbeit Köln (1979)
- /5/ C.Stassis, H.W.Deckman: J.Phys. C9, 2241 (1976)
- /6/ W.B.Lewis: in "Proceedings of the 16th Congress Ampere",
Bucharest, 1-5Sept. 1970; Title:"Magnetic Resonance and
Related Phenomena" edited by I.Ursu, Bucharest 1971
- /7/ R.M.Moon, M.C.Koehler, J.W.Cable, H.R.Child: Phys.Rev. B5,
997 (1972)
- /8/ T.O.Brun, G.H.Lander, G.P.Felcher: Bull.Am.Soc. 16,
325 (1971)
- /9/ K.H.Hellwege: "Einführung in die Festkörperphysik II"
Springer Verlag, Berlin 1970
- /10/ H.A.Kramers: Collected Scientific Papers, Amsterdam 1956
- /11/ G.Eder: Elektrodynamik, B.I. Mannheim 1967
- /12/ K.W.H.Stevens: Proc.Phys.Soc.London A65, 209 (1952)
- /13/ M.T.Hutchings: in "Solid State Physics" edited by F.Seitz
and B.Turnbull, Academic Press N.Y. 1964, Vol 16, p. 227
- /14/ W.Low: in "Solid State Physics" edited by F.Seitz and
B.Turnbull, Academic Press N.Y. 1960, Suppl.2
- /15/ W.A.Runciman: Phil.Mag., Ser.8, Vol 1, 1075 (1956)
- /16/ V.S.Tumanov: Soviet Physics-Solid State, Vol 4, No.8,
1656 (1963)
- /17/ K.R.Lea, M.J.M.Leask, W.P.Wolf: J.Phys.Chem.Solids 23,
1381 (1962)
- /18/ E.Segal, W.E.Wallace: Jrl. Solid State Chem. 2, 347 (1970)
- /19/ E.Segal, W.E.Wallace: Jrl. Solid State Chem. 6, 99 (1973)
- /20/ E.Segal, W.E.Wallace: Jrl. Solid State Chem.11, 203 (1974)
- /21/ E.Segal, W.E.Wallace: Jrl. Solid State Chem.13, 201 (1975)
- /22/ W.E.Wallace, E.Segal: Rare Earth Intermetallics,
Academic Press, N.Y., London, 1973
- /23/ K.C.Turberfield, L.Passell, R.J.Birgenau, E.Bucher:
Jrl.App.Phys. 42, 1746 (1971)
- /24/ R.J.Birgenau, E.Bucher, J.P.Maita: Phys.Rev. B8, 5345 (1973)
- /25/ C.Kittel: "Introduction to Solid State Physics" 4.Edition,
Wiley&Sons Inc., N.Y. 1971

- /26/ K.C.Das, D.K.Ray: Phys.Rev. 187, 777 (1969)
- /27/ K.C.Das, D.K.Ray: Sol.State Com. 8, 2025 (1970)
- /28/ D.K.Ray: in "Rare Earths and Actinides 1977" Durham, England, 4-6July 1977, Inst.Phys.Conf.Ser. No.37, (1978), p. 143
- /29/ D.Schmitt: J.Phys. F9, 1745 (1979)
- /30/ D.Schmitt: J.Phys. F9, 1759 (1979)
- /31/ D.Schmitt, J.Pierre, M.Belakhovsky: J.Phys. F6, 789 (1976)
- /32/ P.Lethuillier, J.Pierre, D.K.Ray: J.Phys. F7, 175 (1977)
- /33/ P.Erdös, J.H.Kang: Phys.Rev. B6, 3393 (1972)
- /34/ C.K.Jørgensen, R.Pappalardo, H.-H.Schmidtke: J.Chem.Phys. 39, 1422 (1963)
- /35/ C.K.Jørgensen: J de Phys. 26, 825 (1965)
- /36/ P.M.Levy, P.Morin, D.Schmitt: Phys.Rev.Letters 42, 1417 (1979)
- /37/ P.Fulde, L.L.Hirst, A.Luther: Z.Physik 230, 155 (1979)
- /38/ M.A.Ruderman, C.Kittel: Phys.Rev. 96, 99 (1954)
- /39/ T.Kasuya: Progr.Theor.Phys.,Kyoto 16, 45 (1956)
- /40/ K.Yoshida: Phys.Rev. 106, 893 (1957)
- /41/ P.G. de Gennes: J.Phys.Radium 23, 510 (1962)
- /42/ G.Will, M.O.Bargouth: Z.Naturforschung 27a, 1581 (1972)
- /43/ siehe /22/, Kapitel 2, Seite 8
- /44/ K.W.Becker, P.Fulde, J.Keller: Z.Physik B28, 9 (1977)
- /45/ K.Sugawara: Phys.stat.sol.(b) 92, 317 (1979)
- /46/ K.Sugawara: Phys.stat.sol.(b) 81, 313 (1977)
- /47/ H.R.Kirchmayr, C.A.Poldy: "Magnetic Properties of Intermetallic Compounds of Rare Earth Metals" in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol.2 -Alloys and Intermetallics- edited by K.A.Gschneider,Jr. and C.Eyring, North Holland Pub. Comp., Amsterdam 1979
- /48/ K.Binder: in "Röntgen- und Neutronenstreuung, Ferienkurs '80" erschienen im Selbstverlag der KFA Jülich GmbH
- /49/ K.H.Fischer: ibid
- /50/ O.Halpern, M.H.Johnson: Phys.Rev. 55, 898 (1939)
- /51/ E.Holland-Moritz: Dissertation Köln (1978)
- /52/ R.J.Birgenau: J.Phys.Chem.Solids 33, 59 (1972)
- /53/ H.Happel: Dissertation Frankfurt/M. 1975
- /54/ B.Barbara, M.F.Rossignol, M.Uehara: Physica 86-88B, 183 (1977)
- /55/ E.Holland-Moritz, D.Wohlleben, H.Scheuer, M.Loewenhaupt: Jrl.Magnetism Magn.Mat. 14, 234 (1979)

- /56/ H.-W.Ludwigs, U.Häfner, E.Holland-Moritz, W.Zell,
B.Roden, D.Wohlleben: Jrl.Magnetism Magn.Mat. 15-18,
607 (1980)
- /57/ M.Loewenhaupt, K.Baberschke, H.Scheuer:
Sol.State Com. 33, 175 (1980)
- /58/ S.Horn: Dissertation Köln (zu veröffentlichen)
- /59/ A.Furrer, H.-G.Purwins: J.Phys. C9, 1491 (1976)
- /60/ D.K.Ray: in "Rare Earths and Actinides 1977" Durham,
England, 4-6July 1977, Inst.Phys.Conf.Ser.No.37, 143 (1978)
- /61/ A.Furrer, H.-G.Purwins: Phys.Rev. B16, 2131 (1977)
- /62/ O.Steinsvoll, G.Shirane, R.Nathans, M.Blume, H.A.Alperin,
S.J.Pickard: Phys.Rev. 161, 499 (1967)
- /63/ C.Stassis, H.W.Deckman, B.N.Harmon, J.P.Deslaux, A.J.Freeman:
Phys.Rev. B15, 369 (1977)

Neben allen, die in Köln und an der KFA Jülich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank besonders Herrn Dr. Holland-Moritz für seine ständige Unterstützung in Wort und Tat, Herrn Dr. Scheuer für sein persönliches Engagement während der Messungen in Grenoble und Herrn Dipl. Phys. Sievers für die Bereitstellung seines Computerprogramms und Berechnung der räumlichen Darstellung der 4f-Ladungsverteilungen.

Nicht zuletzt möchte ich Herrn Prof. Dr. Wohlleben danken für sein stets offenes Interesse an Fragen und Problemen, das er mir entgegengebracht hat.



